

Aus der Abteilung für zahnärztliche Werkstoffkunde
des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin
(Leiter: Professor Dr. Heinrich Newesely)

**Chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen
des Gefüges zahnärztlicher kalthärtender Kunststoffe**

Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnärztin Sabine Venz geb. Grube
aus Dresden

1976

Aus der Abteilung für zahnärztliche Werkstoffkunde
des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin
(Leiter: Professor Dr. Heinrich Newesely)

**Chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen
des Gefüges zahnärztlicher kalthärtender Kunststoffe**

Dissertation

zur

Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Zahnärztin Sabine Venz geb. Grube
aus Dresden

Referent: Professor Dr. phil. Heinrich Newesely

Korreferent: Professor Dr. med. dent. J. Viohl

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches
Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der
Freien Universität Berlin

Promoviert am: 14. Mai 1976



Druck : H. Franzen, Berlin ☎ 391 23 25

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. <u>EINLEITUNG</u>	7
2. <u>HAUPTTEIL</u>	9
2.1. <u>Schrifttumsübersicht</u>	9
2.1.1. <u>Gesichtspunkte für die Einteilung der Kunststoffe</u>	9
2.1.2. <u>Struktur kalthärtender Polymethylmethacrylate (PMMA)</u>	10
1. Chemische Grundlage der Polymerisation	10
2. Chemische Analyse von PMMA	11
3. Molekulargewichtsbestimmung und seine Bedeutung für zahnärztliche Kunststoffe	12
4. Lösungs- und Abbauvorgänge	14
2.1.3. <u>Chemische Zusammensetzung von Füllungskunststoffen</u>	16
1. Verbund: Füllstoff-Matrix	16
2. Füllstoff	17
3. Organische Matrix	17
3.1. Methylmethacrylat	18
3.2. Modifizierte BOWEN-Formel	20
4. Haftmechanismen am Zahnhartgewebe	22
2.1.4. <u>Forderungen an zahnärztliche Kunststoffe</u>	22
2.1.5. <u>Mikromorphologische Bewertung</u>	23
1. PMMA-Pulver	23
1.1. Perlengröße	23
1.2. Textur	24
1.3. Mischungsverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit	25
2. PMMA-Oberflächen	25
2.1. Untersuchungen im Lichtmikroskop	25
2.2. - im Rasterelektronenmikroskop (REM)	27
2.3. - im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	27
3. PMMA-Bruchflächen	28
3.1. Untersuchungen im Lichtmikroskop	28
3.2. - im REM	29
3.3. - im TEM	29
4. Composites	30
4.1. Untersuchungen im REM	30

	<u>Seite</u>
4.1.1. Form und Größe des Füllstoffs	30
4.1.2. Organischer Anteil: Modifizierte BOWEN-Formel	31
4.1.3. Organischer Anteil: Methylmethacrylat	31
4.2. Untersuchungen im TEM	32
2.2. <u>Eigene Untersuchungen</u>	32
2.2.1. <u>Untersuchungsmethodik</u>	32
1. Herstellung der Proben	32
2. Mikroskopische Untersuchungskriterien	34
2.1. im Auflichtmikroskop	34
2.2. im REM	34
2.3. im TEM	36
3. Molekulargewichtsbestimmung	37
2.2.2. <u>Ergebnisse</u>	41
1. Mikroskopie	41
1.1. herkömmliches PMMA (Paladur)	41
1.1.1. Polymerpulver	41
1.1.2. Oberflächen	41
1.1.3. Bruchflächen	43
1.2. Composites	45
1.2.1. Palakav	45
1.2.2. TD 71	46
1.2.3. Blendant	47
1.2.4. Addent XV	48
2. Molekulargewichtsbestimmung	74
2.1. Meßergebnisse	74
2.2. Statistische Auswertung	76
2.3. <u>Diskussion</u>	80
2.3.1. <u>Paladur</u>	80
1. Mikroskopie	80
1.1. Polymerpulver	80
1.2. Polymerisierter Formkörper	81
2. Löslichkeitsverhalten und Molekulargewichtsbestimmung	85
2.3.2. <u>Composites</u>	89
1. Mikroskopie	90
1.1. Palakav	90
1.2. TD 71	91

	<u>Seite</u>
1.3. Blendant	91
1.4. Addent XV	92
2. Gefüge und Festigkeit	92
2.4. <u>Klinische Hinweise</u>	94
3. <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	96
4. <u>SCHRIFTTUM</u>	97



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. EINLEITUNG

In der Zahnheilkunde werden kalthärtende Kunststoffe als Füllungswerkstoffe und Reparaturmaterialien eingesetzt. Dabei ist es von Vorteil, daß aus Pulver und Flüssigkeit ein plastisch verformbarer Teig hergestellt werden kann, der schon nach wenigen Minuten beginnt, in der gewünschten Form zu erhärten.

Es besteht noch nicht allzulange die Möglichkeit, Hochpolymere für die Zahnheilkunde zu verwenden, obwohl Makromolekularität z. B. von den Aminosäureketten im Eiweiß, schon früh bekannt war. So bestand auch der erste Schritt der Polymerchemie in der Herstellung eines hochpolymeren Naturstoffs, bevor die ersten Kunststoffe synthetisiert werden konnten.

Seit GOODYEAR im Jahre 1839 die Vulkanisation des Kautschuks mittels Erhitzen und Schwefeln gelang, hat die Polymerchemie große Fortschritte gemacht (15).

Für die zahnärztlich verwendbaren Kunststoffe ist die Herstellung des polymeren Acrylsäuremethylesters 1880 durch KAHLEBAUM die nächste bedeutsame Station. Doch erst 1928 entdeckt BAUER die Bedeutung der durch eine CH_3 -Gruppe substituierten Acrylsäure: die Methacrylsäure und damit das Polymethylmethacrylat (PMMA), das als organisches Glas, Plexiglas, Perspex oder Lucite bekannt wurde (1).

Für die Kunststoffindustrie und besonders für die Zahnheilkunde haben eine Reihe von Erfindungen wie chemoplastische Verarbeitung der Acrylharze allgemein sowie die Herstellung von Perl- und Spritzgußpolymerisaten eine gewisse Entwicklung in

der Werkstoffkunde geprägt. 1942 berichten DEPPE und SCHNEBEL zum ersten Mal von einem Autopolymerisat (16). Nach Verbesserungen des Katalysatorsystems und Zusätzen zum Monomer findet der Kunststoff nun auch als Füllungswerkstoff Verwendung.

1952 folgen die Resinzemente, die aus PMMA-Pulver, seinem Monomer und verschiedenen Füllstoffen bestehen. Da jedoch durch alleiniges Untermischen von Füllstoffen keine Verbesserung zu erreichen ist, werden ab 1964 den Kunststoffen vorbehandelte Füllstoffe zugesetzt. Diese zusammengesetzten Füllungswerkstoffe werden als Composites in der Zahnheilkunde bekannt.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der zahnärztlichen Kunststoffe werfen einerseits die Frage nach dem Stand der Untersuchungen auf, verdeutlichen aber auch, welche Verbesserungen nötig werden und wohin die Forschung zielen sollte.

Die mikroskopischen und chemischen Untersuchungen verschiedener zahnärztlicher Füllungsmaterialien sowie eines Reparaturwerkstoffs sollen dazu dienen, Details im Gefüge und der Struktur aufzuzeigen, vor allem, weil zwischen Mikrogefüge und Molekulargewicht einerseits und Wasseraufnahme, Löslichkeit und Festigkeit andererseits eine direkte Abhängigkeit vermutet werden kann.

2. HAUPTTEIL

2.1. Schrifttumsübersicht

2.1.1. Gesichtspunkte für die Einteilung der Kunststoffe

Eine erste Gliederung der Kunststoffe zeigt die Unterteilung nach dem Ursprung im umgewandelten Naturstoff und synthetisierten Kunststoff. Aufgrund verschiedener Reaktionsmechanismen wie Polykondensation, Polymerisation und Polyaddition entstehen aus einem oder mehreren Grundbausteinen, dem Monomer (monos = einzeln, meros = Teil) Fadenmoleküle, die linear oder verzweigt sein können.

KUNSTSTOFFE

	umgewandelte Naturstoffe	synthetische Kunststoffe		
		Polykondensate	Polymerisate	Polyaddukte
Duromere eng vernetzt	Casein-Kunststoffe Hartkautschuk	Harnstoffharze Phenolharze (Bakelit) Silicone	Bis-GMA (Adaptic) (Estic) Polytetrafluoräthylen (Teflon)	Epoxidharze Polyurethane
Elastomere lose vernetzt	Kautschuk Polysulfide (Permlastic)	Polyäther (Impregum) Silicone (Lastic) (Optosil) (Silaplast) (Silasoft)	Polyäthylen-Copoly- merisate	Polyurethane
Thermoplaste unvernetzt	Cellulosenitrate (Celluloid) Hydratcellulose (Cellophan)	Polyamide Polycarbonate (Andoran) Polyester (Strips)	Polyäthylene Polymethyl- methacrylate (Plexiglas) (Paladon) Polystyrole	Polyurethane

Tabelle 1: Übersicht über das Gebiet der Kunststoffe, erweitert nach RÖMPP (47), EICHNER (15), LAEIS (31)

Berücksichtigt man Art und Grad der Vernetzung, kann zwischen Duromeren, Elastomeren und Thermoplasten unterschieden werden. Bei dieser Einteilung sind die Grenzen jedoch nicht so scharf zu ziehen, da, wie am Beispiel der Polyurethane zu sehen ist, einzelne Produkte in allen Vernetzungsgraden vorliegen können. Ähnliches gilt auch für Paladon, das chemisch den unvernetzten Thermoplasten zuzuordnen ist; der erhärtete Prothesenkunststoff jedoch liegt als vernetztes Polymerisat vor, was durch vernetzende Zusätze zum Monomer erreicht wird.

VERARBEITUNGSARTEN

thermoplastisch	chemoplastisch		
Spritzguß (Andoran)	Stopfpressen Heiß- und Kaltpoly- merisate	Spritzpressen (Luxene)	Gießpressen (Palacast)

Tabelle 2: Gliederung zahnärztlich verwendeter Kunststoffe nach der Art der Verarbeitung

Tabelle 2 zeigt die Einteilung der Kunststoffe nach der Art der Verarbeitung, die einmal thermoplastisch und einmal chemoplastisch erfolgen kann. Die Verarbeitung zahnärztlicher Kunststoffe geschieht meist auf chemoplastischem Wege mittels Stopfpressen und wird nach dem ersten Produkt, das dafür verwendet wurde, auch als "Paladon"-Verfahren bezeichnet.

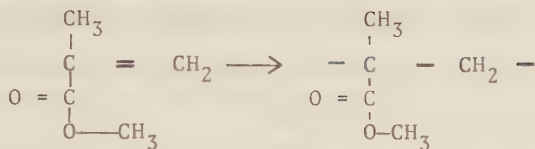
2.1.2. Struktur kalthärtender Polymethylmethacrylate (PMMA)

1. Chemische Grundlagen der Polymerisation

Die in der Zahnheilkunde hauptsächlich verwendeten Kunststoffe sind Polyacrylate, die durch Polymerisation entstehen.

Der Grundbaustein ist das Methylmethacrylat, das ungesättigte Verbindung, die formal durch Aufrichten der Doppelbindung zu

Ketten verknüpft werden kann.



Die Reaktion verläuft nach Initiierung durch einen Katalysator als exothermer Vorgang. Bei dieser Reaktion unterscheidet man je nach Art des Katalysators zwischen radikalischer und ionischer Polymerisation. Die Polymethylmethacrylate werden insbesondere nach dem radikalischen Typ polymerisiert. Die Reaktionsmechanismen zeigen drei Stufen:

1. Startreaktion; z. B. erfolgt die primäre Radikalbildung bei den Heißpolymerisaten durch Zuführen von Wärme, bei den Kaltpolymerisaten durch Hinzufügen eines chemischen Katalysators (Benzoylperoxid, Tri-n-butyl-boran), 2. die Kettenreaktion; (das Wachstum des Makromoleküls), 3. die Abbruchreaktion, wenn z. B. zwei wachsende Ketten miteinander reagieren oder ein nicht aktiviertes Molekül radikalisiert wird.

2. Chemische Analyse von PMMA

Die Flüssigkeit zahnärztlicher schnellhärtender Methacrylate ist hauptsächlich aus Methacrylsäuremethylester und Comonomer zusammengesetzt, wie auch durch Analysen bestätigt wird (6).

Tab. 3: Zusammensetzung der Flüssigkeit:

Methylmethacrylat	97,4 %
Dimethyl-p-toluidin	2,62 %
Hydrochinon	0,0076 %

Tab. 4: Zusammensetzung des Pulvers

Polymethylmethacrylat	95,5 %
Polystyrol	2,3 %
Benzoylperoxid	1,94 %
Restmonomer	0,28 %

Das Comonomer z. B. Äthylenglykoldimethacrylat, ist aufgrund mehrerer Doppelbindungen zur Vernetzung befähigt. Daneben findet man Dimethyl-p-toluidin, das als Akzelerator dient und Hydrochinon als Stabilisator.

Das Pulver der am meisten verwendeten zahnärztlichen Kaltpolymerisate ist ein Perlpolymerisat. Es entsteht durch Einsprühen von Monomer in Form feinsten Tröpfchen in Wasser mit geeigneten Zusätzen zur Suspensionsförderung (40) und besteht in der Hauptsache aus PMMA; vielfach liegt es als Copolymerisat, z. B. zusammen mit Polystyrol, vor. Daneben finden sich Reste des Katalysators (Benzoylperoxid) und Restmonomer. Auch im erhärteten Kunststoff sind noch Reste von Monomer und Peroxid vorhanden, die sich aber mit wachsender Liegedauer verringern (6).

3. Molekulargewichtsbestimmung und seine Bedeutung für zahnärztliche Kunststoffe

Das Molekulargewicht bei Hochpolymeren hat entscheidenden Einfluß auf Festigkeitswerte, Wasseraufnahme und die Löslichkeit des fertigen Produkts.

Nach LAEIS nehmen die Wärmeformbeständigkeit, die Steifigkeit und die Härte mit steigendem Molekulargewicht zu. Niedrigpolymere dagegen sind chemischen Angriffen gegenüber weniger widerstandsfähig als Hochpolymere (31). Nach STAUDINGER ist das Molekulargewicht der Polymerisationstemperatur reziprok proportional (aus 40), ferner haben Lichteinwirkung und Katalysatoren Einfluß auf das Kettenwachstum (13).

Bestimmungen von Molekulargewichten und ihrer statistischen Verteilung werden mit Hilfe von Viskositätsmessungen durchge-

führt. Unter dem Gesichtspunkt der Molekulargewichtsbestimmung von Pulver und fertigem Polymerisat fallen bei der Literaturdurchsicht gegensätzliche Aussagen, die das Molekulargewicht der Matrix im erhärteten PMMA betreffen, auf.

In einer Untersuchung findet BRAUER (6) für das Molekulargewicht von erhärtetem PMMA höhere Werte als für das des Polymerpulvers und schließt daraus, daß das Molekulargewicht der Matrix über dem der Pulverteilchen liegen müsse.

Zu dem Ergebnis gelangt auch REHBERG (43), der die Makromoleküle von PMMA-Pulver und erhärtetem Polymerisat durch Fällung in Fraktionen unterteilt und davon das mittlere Molekulargewicht bestimmt. Dabei findet er nach Entfernen der kurzkettingen Anteile ($MG < 2000$) für das Pulver ein mittleres Molekulargewicht von 240 000, für langzeitpolymerisierten Kunststoff dagegen ein mittleres Molekulargewicht von 305 000. Da REHBERG die Differenz für zu gering hält, bestimmt er noch zusätzlich das mittlere Molekulargewicht der größten Makromoleküle für das Pulver mit 500 000 und für den Kunststoff mit 860 000. Obwohl diese Werte im Vergleich zu anderen Autoren (1, 6, 26) sehr hoch erscheinen, zeigen sie doch auch ein deutlich höheres Molekulargewicht des erhärteten Produkts.

Dagegen glaubt HAEFELI (20) aufgrund optischer Deutung nachweisen zu können, daß das sekundär entstandene Polymerisat einen erheblich niedrigeren Durchschnittspolymerisationsgrad haben müsse, als die Perlen. Auch SPRENG (57) findet, daß sich die "Zwischenschichten" am leichtesten durch verschiedene Lösungsmittel angreifen lassen. Er spricht in diesem Zusammenhang von 3 Phasen bzw. 3 Polymerisationsgraden mit unterschiedlichem physikalischen und chemischen Verhalten. Den 1. Polymerisationsgrad stellt das Primärpolymerisat dar, den 2. die Übergangs-

schicht, in der Polymeres in Monomerem gelöst ist und den
3. die eigentliche Zwischenschicht, welche die Pulverteilchen zusammenhält.

SPRENG (57) und HAEFELI (20) gehen dabei von der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad und der Resistenz gegenüber chemischen Einflüssen aus. Quellung und Lösung sind um so größer, je niedriger der Polymerisationsgrad ist. CAUSTON kommt auch zu der Annahme, daß die Matrix ein wesentlich geringeres Molekulargewicht als die Perlen haben müsse. Er stützt diese Hypothese auf die Feststellung der Bruchflächenenergie, die beim zahnärztlichen Polymerisat geringer ist als beim Blockpolymerisat.

Da das Molekulargewicht innerhalb der Größenordnung von $1-6 \cdot 10^6$ jedoch keinen Einfluß auf die Bruchflächenenergie hat, muß das Molekulargewicht des Sekundärpolymerisats noch niedriger liegen (11).

4. Lösungs- und Abbauvorgänge

Beim Gebrauch unterliegt der Kunststoff chemischen und physikalischen Einflüssen, die zu seinem Abbau führen. Die Abbauvorgänge werden in Erosion-Auflockerung des Verbandes, Quellung und Lösung - und in Korrosion - Angriff am Makromolekül selbst - unterschieden (26). Der Begriff Korrosion hat hierbei einen etwas anderen Sinn als in der Metallkunde. Bei der Korrosion der Metalle finden an der Oberfläche elektrochemische Veränderungen statt, während die Korrosion der Kunststoffe nur Lockerung bzw. Lösung der makromolekularen Ketten voneinander bedeutet. Beiden gemeinsam ist die Irreversibilität des Vorgangs (23).

Korrosion an Kunststoffen ist ein chemischer Prozeß und kann durch mechanische Kräfte hervorgerufen werden, die zur Spannungskorrosion und schließlich zum Ermüdungsbruch führen (26). Temperatureinflüsse und energiereiche Strahlen können gleichfalls als Ursache in Frage kommen.

Quellung und Auflösung dagegen ist ein rein physikalisches Geschehen. Bei der Quellung nimmt der Kunststoff zunächst niedermolekulare Flüssigkeit auf, ohne die Form zu verändern. Bei weiterer Aufnahme des Lösungsmittels entsteht unter starker Volumenvergrößerung ein Gel; die unbegrenzte Quellung führt dann zur Lösung des Kunststoffs (7), die intermolekularen Bindungskräfte wie z. B. Van der Waal'sche Kräfte werden geschwächt. Die Abstände zwischen den Makromolekülen vergrößern sich durch Einlagern von Lösungsmittel, so daß die Sekundärvalenzen wirkungslos werden.

Die Fähigkeit eines Kunststoffs in Lösung zu gehen, hängt weitgehend von der Struktur der Moleküle und von der "Verwandtschaft mit dem Lösungsmittel" ab (HOUWINK aus 49).

Die Bestimmung der Löslichkeit bzw. Quellbarkeit ist eine kennzeichnende Größe. Nach HENKEL ist sie für jeden Kunststoff durch seinen Bau, durch die Größe seiner Moleküle und sekundäre Bindungskräfte spezifisch (23). Bei vernetzten Polymeren gibt die Quellbarkeit den Grad der Vernetzung durch Querbindungen an (7).

2.1.3. Chemische Zusammensetzung von Füllungskunststoffen

Bei den neueren zahnärztlichen Füllungsmaterialien ergibt sich nach VIOHL (59) folgende Gruppierung:

1. herkömmlicher Kunststoff
2. Kunststoff + Füllstoff
3. Kunststoff + Füllstoff (chemisch verbunden) = Composite
4. Kunststoff + Füllstoff (chemisch verbunden) + Haftung am Zahn = Composite

1. Verbund: Füllstoff-Matrix

Die reinen PMMA als Füllungswerkstoffe (Gruppe 1) sind gekennzeichnet durch geringe Härte, hohen thermischen Expansionskoeffizienten, zu große Polymerisationsschrumpfung und mangelnde Adhäsionskraft zu Zahnhartgeweben (42).

Der Gedanke, einen Verbundwerkstoff zu benutzen und damit bessere physikalische Eigenschaften zu erhalten, liegt nahe. Auch der Zahn ist ein Verband aus organischen und anorganischen Bestandteilen mit optimalem mechanischem Verhalten.

So findet man bei den Werkstoffen der 2. Gruppe mit steigendem Glasfaseranteil ein Absinken der Polymerisationsschrumpfung und des Wärmeausdehnungskoeffizienten (53).

RIEDEL und VAHL können jedoch rasterelektronenmikroskopisch (REM) nachweisen, daß die Füllstoffe in der 2. Gruppe in der polymeren Matrix nicht festgehalten werden und damit eher eine Schwächung als eine Verstärkung bedeuten (44).

Bei den verbesserten Kunststoffen der 3. und 4. Gruppe wird zwischen Füllstoff und der organischen Matrix eine chemische Bindung hergestellt. Bifunktionelle Silane vermögen einerseits mit der anorganischen Phase zu reagieren, andererseits über die

Vinylgruppe an den erhärtenden Kunststoff anzupolymerisieren und so als Vermittler zwischen beiden zu fungieren (41).

2. Füllstoff

Der Anteil des anorganischen Füllstoffs kann bis zu 80 % (42) betragen und besteht aus Glasstäben, Kugeln oder unregelmäßig geformten Splittern aus Quarz, Aluminiumsilikat, Borosilikat, Lithiumsilikat, Hydroxylapatit und anderen Phosphaten (9). Die Größe der Füllstoffpartikel variiert zwischen 2-75 μm (TD 71) (1) und 5-50 μm (Palakav) (9).

Dabei sind Größe, Form, Konzentration und Verteilung der Partikel von erheblicher Bedeutung.

Wie aus einer Untersuchung von BOWEN (3) hervorgeht, beeinflusst die mittlere Teilchengröße die Druck- und Zugfestigkeit, und zwar steigt die Festigkeit mit sinkender mittlerer Teilchengröße. Die Form scheint auf die Festigkeit keinen Einfluß zu haben. Dagegen sind Teilchenform und Größenverteilung für die scheinbare Dichte von Bedeutung. Sphärische Partikel ergeben eine höhere scheinbare Dichte als Splitter und benötigen 6-8 Vol% weniger Kunststoff zur Einbindung.

3. Organische Matrix

Hinsichtlich der organischen Matrix lassen sich die Composites in zwei Gruppen unterteilen.

3.1. Methylmethacrylat (TD 71, Palakav)

Nach BEECH und BROWN (2) sind die Bestandteile von TD 71:PMMA, ein Monomergemisch aus Methylmethacrylat und 20 % freier Methacrylsäure sowie Aluminiumsilikat-Partikel, die zur besseren Einbindung nach dem Silanisieren mit Polymer bedeckt werden.

Der Füllstoff beträgt 67 % des Füllungsmaterials. Als Katalysatorsystem dient ein aliphatisches Peroxid mit einem langkettigen Mercaptan (38).

Die organische Komponente von Palakav besteht ebenfalls aus PMMA und seinen Monomeren. Als Füllstoff dienen silanisierte Glaskugeln. Die Erhärtung der Kunststoff-Matrix wird beim Palakav allerdings nicht durch eines der bekannten Katalysatorsysteme (z. B. Benzoylperoxid/tertiäres Amin) eingeleitet, sondern durch das Alkylboranderivat, Tri-n-butylboran (36).

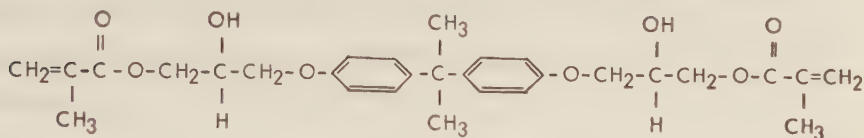
Der grundlegende Gedanke für diese Änderung ist, ein Füllungsmaterial zu finden, mit dem eine echte chemische Bindung zur Zahnhartsubstanz hergestellt werden kann (s. Kapitel 2.1.3.4.).

3.2. Modifizierte BOWEN-Formel (Blendant, Addent XV)

Die Entwicklung dieser Formel beruht darauf, ein Material zu finden, dessen Monomer eine höhere Viskosität als z. B. Methylmethacrylat hat, um einerseits die Diffusion in das Dentin und damit Schäden für die Pulpa zu vermindern; andererseits durch ein von vornherein großes Molekül die Polymerisationsschrumpfung weiter zu verringern.

Außerdem kann auch ohne weitere Zusätze eine Quervernetzung im erhärteten Kunststoff durch mehrere funktionelle Gruppen im Molekül erreicht werden. Da die chemische Bindung an die Zahnhartsubstanz nicht direkt erfolgen kann, wird versucht, dies über einen zweiten Reaktionspartner, wie z. B. N-phenylglycin-Glycidylmethacrylat (NPG-GMA) zu erreichen (s. Kapitel 2.1.3.4.). Der von BOWEN entwickelte Kunststoff, das Bisphenol A-Glycidylmethacrylat (BIS GMA) ist das Reaktionsprodukt einer Epoxidverbindung mit Methacrylsäure, wobei das Epoxid das Rückgrat bildet

und die funktionellen Gruppen vom Acryl-Teil stammen (42).



Seine Synthese kann entweder vom Bisphenol A ausgehen, das mit Glycidylmethacrylat reagiert oder vom Glycidyläther des Bisphenol A bei Reaktion mit Methacrylsäure. Als Katalysator dient Benzoylperoxid, der Aktivator ist Dimethyl-p-toluidin oder ein ähnlich reagierendes tertiäres Amin.

Da BIS-GMA selbst eine zu hohe Viskosität hat, müssen Verdünnern, z. B. Methylmethacrylat, Acryl- oder Methacrylsäure, zugesetzt werden. Außerdem ist BIS-GMA nicht farbstabil und kann wegen Verunreinigungen schlecht gelagert werden (5). Diese negativen Eigenschaften versucht man durch Abänderung am Molekül selbst auszuschalten. So entwickelt BOWEN als Modifizierung des Monomers ein Gemisch aus drei kristallisierbaren Dimethacrylaten mit verbesserter Farbstabilität, deren Viskosität niedriger liegt als beim BIS-GMA (5). Da jedem Molekül zwei reaktive Gruppen zuzuordnen sind, kann es zur räumlichen Vernetzung und damit zur weitgehenden Unlöslichkeit des Kunststoffes kommen.

Bei den Füllungswerkstoffen, die auf der modifizierten BOWEN-Formel basieren, z. B. bei Blendant, besteht der organische Anteil aus einem Gemisch aus bifunktionellen Methacryl-phthalat-Estern (14), während der Kunststoffanteil von Addent XV ein Reaktionsprodukt aus Diphenylpropan und Glycidylmethacrylat ist (19). Der Füllstoff von Blendant beträgt 76 % Aluminiumsilikat (51) und ist aufgrund von Zusätzen als einziger röntgenpositiv.

In einer Arbeit von CHANDLER et al. (10) wird ein experimenteller röntgenundurchlässiger Füllungswerkstoff besprochen, dessen Füllstoff zu 32 % aus röntgenopakem BaF_2 -haltigem Glas besteht. Addent XV enthält als Füllstoff Borosilikat; der Anteil beträgt 72 % (51).

4. Haftmechanismen am Zahnhartgewebe

Für die Haftung einer Füllung an der Kavitätenwand kommen prinzipiell 3 Bindungstypen in Frage:

1. primäre chemische Bindung
2. physikalisch-chemische Bindung
3. mikromechanisches Anhaften

Im allgemeinen sind alle Bindungstypen am Haftgeschehen beteiligt (41). Als Ort der Haftung kommt sowohl die organische als auch die anorganische Phase des Zahnes in Frage. Die chemische Bindung am Kollagen bzw. Keratin (25 % des Dentins bzw. 2 % des Schmelzes) ist hauptsächlich durch Pfropfpolymerisation möglich.

Erste Versuche zur Bindung des Kunststoffs an Dentinkollagen wurden mit glycerinphosphorsaurem Dimethacrylat gemacht, das die Grundlage des adhäsiven Kavitätenlackes für Sevriton (Ash Co, London) bildet (36). MASUHARA et al. versuchen die Haftung eines Methylmethacrylats mittels metallorganischer Katalysatoren zu erreichen, und als erstes Material wird der Werkstoff F_1 (später als Palakav im Handel) vorgestellt, der Tri-n-butylboran als Katalysator enthält.

Für die Deutung der Haftung am Zahn bieten sich nach MASUHARA (26) 2 Hypothesen an:

Die eine geht vom Ort des Polymerisationsbeginns aus. Der Unterschied zu dem mit Benzoylperoxid und tertiärem Amin kataly-

sierten Methylmethacrylat liegt darin, daß die Polymerisation, die von Tri-n-butylboran katalysiert wird, an der Phasengrenze Dentin/Füllungsmaterial beginnt und durch Spuren von Feuchtigkeit initiiert wird, während beim herkömmlichen Redox System die Polymerisation in der Masse der Füllung beginnt und durch Einfluß von Feuchtigkeit einen Abbruch erleidet.

Palakav kann also beim Einbringen in die feuchte Kavität direkt auf der Zahnschubstanz polymerisieren und dabei in die Dentinoberfläche eindringen. Damit wäre diese Bindung zunächst nur physikalischer Natur.

Unter der Voraussetzung, daß die erste Theorie als positiv angenommen wird, geht die 2. Theorie davon aus, daß die Anbindung ans Kollagen durch Aktivierung der Seitenketten der Proteinmakromoleküle erfolgen könnte. An diese aktivierten Stellen kann Methylmethacrylat durch Pfropfpolymerisation anbinden und damit eine chemische Verbindung zum Dentinkollagen herstellen.

Im Gegensatz dazu kann die Haftung an die anorganische Phase durch physikalische Bindung, Wasserstoffbrückenbindungen, mikro-mechanische Retention und primäre chemische Bindungen, im wesentlichen elektrostatische Wechselwirkung und Chelationskräfte, bewirkt werden. Ein Beispiel für die Haftvermittlung durch elektrostatische Wechselbeziehung ist das Hydroxyäthylmethacrylat (HEMA), das durch polare Bindung der Hydroxylgruppe zum Schmelz und durch Copolymerisation zum PMMA die Verbindung herstellt. Eine weitere Funktion ist dadurch gegeben, daß HEMA quillt und bei Temperaturwechsel als elastische Dichtung dienen kann (37). Auch BOWEN versucht, die Adhäsion zur Zahnschubstanz mittels Chelatbindung herzustellen:

N-phenylglycin-Glycidylmethacrylat (NPG-GMA) ist ein Material mit bifunktionellem Charakter, das einerseits eine polare Gruppe führt, die in der Lage ist, mit oberflächlichen Calciumionen des Zahnhartgewebes einen 5atomigen Chelatring zu bilden und andererseits Gruppen, die zur Copolymerisation mit dem Kunststoff zur Verfügung stehen (4). Die Festigkeitseigenschaften dieses Chelatbildners sind allerdings zu gering, um als Matrix für Füllungswerkstoffe zu dienen, daher kann NPG-GMA nur als "liner" zur Haftvermittlung zwischen Füllung und Zahn verwendet werden.

2.1.4. Forderungen an zahnärztliche Kunststoffe

Einige der Anforderungen an zahnärztliche Kunststoffe, die eine Beziehung zu Gefügeuntersuchungen erkennen lassen, sind nachfolgend aufgeführt (12, 18).

1. Resistenz gegenüber Speichel, Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Bakterien
2. Reparaturmöglichkeit
3. geringe Abrasion
4. Porenfreiheit
5. Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen
6. Form- und Volumenkonstanz

Aus diesen Bedingungen ergibt sich neben der Feststellung physikalischer und chemischer Eigenschaften die Bedeutung der mikromorphologischen Betrachtung, da zwischen Gefüge und Struktur, verstanden im Sinne von chemischer Struktur, einer-

seits, sowie mechanischer Festigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit andererseits durchaus Zusammenhänge bestehen.

2.1.5. Mikromorphologische Bewertung

Der Fortschritt in der Mikroskop-Technik gestattet es, immer feinere Einzelheiten und Details im Mikrogefüge mit Hilfe des Lichtmikroskops, Raster-Elektronenmikroskops (REM) und Transmissionselektronenmikroskops (TEM) zu erkennen. Dabei ist die Betrachtung der einzelnen Bestandteile (PMMA-Perlen, Füllstoffe) ebenso von Bedeutung wie die Untersuchung der Oberflächen und Bruchflächen des vollständig polymerisierten Kunststoffs, da der fertige Werkstoff u. a. von Größe und Güte der Perlen, dem Verhältnis von Pulver zu Flüssigkeit abhängig ist.

1. PMMA-Pulver

1.1. Perlengröße

Die Größe der Perlen ist insofern bedeutsam, als das PMMA katalytische Wirkung auf den Polymerisationsvorgang hat, und die Reaktionsgeschwindigkeit der dargebotenen Oberfläche proportional ist (8). Die Größe variiert zwischen 2-300 μm (15).

CASTAGNOLA schreibt: "Nach SKINNER ist die größtmögliche Kornfeinheit unerlässlich, wenn die Homogenität der Farbe und eine gute Transluzenz erreicht werden soll." Zu große Perlen können vom Monomer nur oberflächlich benetzt werden; dadurch käme es jedoch nur zum Verkleben der Perlen untereinander (8). Je kleiner auch die Teilchen sind, um so schneller findet die Lösung der Perlen im Monomer statt (42).

Bei einem Pulver, das Perlen verschiedener Größe enthält, braucht

man bei optimaler Größenverteilung ein Minimum an Flüssigkeit und kann damit den Volumenschwund, verursacht durch die Polymerisation des Monomers, verringern (42).

HAEFELI (20), WILD (60) und FISCHER (16) fordern möglichst gleich große Perlen, um die Zwischenräume klein zu gestalten, was nicht ganz sinnvoll erscheint, da allenfalls gleich große, nicht aber besonders kleine Zwischenräume dabei entstehen können. Dagegen schreibt SCHWICKERATH (54) einer bestimmten Verteilung von Kugeln mit unterschiedlichem Durchmesser mehr Bedeutung zu als der Größe der Perlen.

1.2. Textur

Über lichtmikroskopische Beobachtungen am Polymerpulver berichten HAEFELI (20) und MONTIGEL (39), daß an den Perlen Einschlüsse festzustellen sind, die als Luft und Wasser gedeutet werden. UTIGER hält sie für CO_2 , das vom Benzoylperoxid stammen könnte (aus 40).

Weiterhin zeigen die Perlen Spannungsrisse, die als morphologischer Ausdruck gelöster Spannungen gelten (40) und im Sekundärpolymerisat zu Kapillarrissen führen können. Inhomogenes Pulver stört die Polymerisation der Flüssigkeit und verursacht ein inhomogenes Polymerisat (20).

FISCHER und ISENBARTH (17) finden ähnliche Ergebnisse; den Perlen anhaftende Substanzen halten sie für Pigmente, während HELMCKE (22) anhand elektronenoptischer Untersuchungen des Polymers glaubt, diese Auflagerungen als Bruchstücke von Kugelpolymerisaten deuten zu können.

1.3. Mischungsverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit

In einer Untersuchung durch Anfärben des Monomers mit Acetonfarbe kann HOFMANN (24) zeigen, daß die Lösung der Perlen in der Flüssigkeit eng verknüpft ist mit dem Mischungsverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit ($P : F$).

Bei einem fest angerührten Teig mit einem Mischungsverhältnis $P : F$ von 5 : 2 gelangt Monomer nur oberflächlich in die Polymerperlen; nur ganz kleine Kügelchen werden vollständig durchdrungen. Je höher der Monomergehalt ist, desto stärker ist die Lösung des Polymeren.

HAEFELI weist im Zusammenhang mit Lösungsversuchen an Polymerperlen darauf hin, daß die Perlen buchtig angelöst werden und deutet die bevorzugt gelösten Bereiche als Stellen niedriger Molekularität. Die Perlkerne hält er aufgrund der Unlösbarkeit für vernetzt (20).

Dagegen erklärt UHLIG (58) das Bestehen der Kugelzentren damit, daß gleichsam eine umgekehrte Lösung, nämlich der Flüssigkeit in der festen Phase stattfindet und der Lösungsvorgang sich dadurch selbst begrenzt.

2. PMMA-Oberflächen

2.1. Untersuchungen im Lichtmikroskop

Da hochglanzpoliertes PMMA im Mikroskop sehr kontrastarm ist, muß man Oberflächen zur besseren Darstellung anätzen. Die Ätzung mit Toluol (n. HAEFELI) setzt unterschiedliche Löslichkeit des Materials voraus. HAEFELI leitet aus den dabei stattfindenden physikalischen Vorgängen ab, daß das Sekundärpolymerisat - im Auflicht dunkler als die Perlen - weniger reflektiert und damit

stärker angeätzt sein müsse, d. h. auch einen geringeren Polymerisationsgrad als die Pelren haben müsse (20).

Das Gefüge des polymerisierten Kunststoffes untersucht er an geätzten Dünnschliffen. Dabei sind die Perlen klar von dem dazwischenliegenden aus Monomer entstandenen Sekundärpolymerisat zu unterscheiden. Obwohl HAEFELI (20) feststellt, daß sich die Perlen im Monomer oberflächlich lösen, hält er das Sekundärpolymerisat nur für Bindematerial, d. h. für Zonen schwacher Materialstellen.

Auch WILD (60) sieht in dem fertigen Formkörper ein konglomeriertes Gefüge, wobei das Primärpolymerisat in die durch Blockpolymerisation entstandene Binde substanz nach dem Füllstoff-Prinzip eingelagert ist.

Nach SCHROEDER und SANTORIK (52) sind die Perlen Füllmittel innerhalb der Kittsubstanz, die vermutlich niedermolekular und damit im Munde leicht angreifbar ist. Der Gehalt an Niedrigpolymerem stellt nicht nur eine Gefahr für die Pulpa dar, auch Quellung und Wasseraufnahme sind erhöht (49).

Auch SMITH (56) sieht die Heterogenität des Formkörpers aufgrund von altem (Primär-) und neuem (Sekundär-) Polymerisat und stellt unterschiedliche Restmonomeranteile fest. Außerdem kann das mittlere Molekulargewicht sowie seine Verteilung variieren. Möglicherweise ist auch die komplette Verbindung von Perlen und Matrix durch eine Haut aus hochmolekularem Polymerisat oder Reste von Suspensionsmaterial gestört. Die Korngrenzen, die durch Ätzen mit 70-80 % Salpetersäure erkennbar werden, hält er für Schwäche zonen, d. h. für scheinbar belastete Bereiche, die bei verlängerter Säurebehandlung besonders korrodiert werden.

In dieser Art können auch Oberflächenkratzer gedeutet werden, da sie die gleiche Angreifbarkeit wie die Peripherie der Perlen zeigen.

Werden polierte Oberflächen einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt, erscheinen sie picklig und erinnern an das Bild der "Orangenhaut"; der Entstehungsmodus weist auf Spannungskonzentrationen um jede einzelne Perle hin (56).

KUSY und TURNER bezeichnen zahnärztliche Kunststoffe als Zwei-Phasen-Präparate (29) und zeigen an ihnen in Korrelation zu dem inhomogenen Mikrogefüge verminderte Festigkeit gegenüber einem Ein-Phasen-PMMA (Block-Polymerisat). Zur Detaildarstellung wird die polierte Oberfläche für 1 Minute konzentrierten Salpetersäuredämpfen ausgesetzt. Im Lichtmikroskop entsteht das Bild von sphärischen Partikeln innerhalb einer kontinuierlichen Matrix (29).

2.2. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Untersuchungen an Oberflächen sind nur wenige vorhanden. Polierte Oberflächen von PMMA zeigen im REM runde plateauförmige Erhebungen (35). Vermutlich handelt es sich dabei um die Perlen, deren aus der Matrix herausragender Anteil durch Schleifen und Polieren abgetragen ist. Risse und Unebenheiten sind dabei wahrscheinlich verschmiert worden.

2.3. Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

In einer TEM-Untersuchung beschreibt HELMCKE (22), daß die Kugeln an der Oberfläche des erhärteten Kunststoffs z. T. noch ihre ursprüngliche Gestalt bewahren, jedoch auch schon verän-

dert erscheinen, woraus er auf Lösungsprozesse während des Aushärtens schließt. Er weist auf die Bedeutung der vom Hersteller angegebenen Mischungsverhältnisse hin und zeigt, daß in einem zu dünn angerührten Teig nur noch vereinzelt Polymerperlen zu sehen sind.

3. PMMA-Bruchflächen

3.1. Untersuchungen im Lichtmikroskop

Auch aus der Mikromorphologie von Bruchflächen lassen sich Aussagen über Gefügedetails erheben.

So weist HAEFELI lichtmikroskopisch nach, daß der Bruch an erhärteten Kunststoffen, deren Polymer aus Splittern besteht, eine rhythmische Bruchfläche zeigt, vergleichbar der Blockpolymerisaten. Er schreibt: "Der Bruch ist muschelrig und meist zu sogenannten Spiegeln und Furchungsfeldern geordnet." (20) Dagegen findet der Bruch von Kunststoffen, deren Primärpolymerisat in Kugelform vorliegt, längs der Perloberfläche statt.

Diese Beobachtung wird von WILD bestätigt (60).

SMITH sieht an Bruchflächen von einphasigem PMMA ein System parabolischer Linien auf einer spiegelglatten Fläche, während der Bruch an zahnärztlichem Zweiphasen-Material absolut uneinheitlich ist (55). KUSY und TURNER vergleichen das Bruchverhalten an einem heiß- und einem kaltpolymerisierenden zahnärztlichen Kunststoff (29). Dabei zeigt das schwächere (bezogen auf Zugfestigkeitsmessungen) kalthärtende Material intergranulären Bruch, korrespondierend zu den oben erwähnten Ergebnissen, während die Bruchlinie an dem Heißpolymerisat intragranulär verläuft, also durch die Kugeln hindurch geht. Die Bruchflächen dieser Kugeln zeigen parabelförmige Linien (29), CAUSTON beschreibt

hyperbolische Linienmuster (11), die von einphasigen Präparaten her bekannt sind. Der intergranuläre Bruch an Kaltpolymerisaten wird mit der raschen Polymerisationsgeschwindigkeit erklärt, die dem Monomer wenig Zeit läßt, in die Perloberfläche einzudringen. Dadurch sind die Bindungskräfte zwischen Kugel und Matrix nur gering (29).

3.2. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop

Auch in der REM-Aufnahme zeigen LENZ et al. (35) an der Bruchfläche halbkugelförmige Vertiefungen oder Erhebungen (vermutlich von herausgerissenen bzw. herausragenden Kunststoffperlen) und in dem Sekundärpolymerisat Lamellen, die durch Druck, Bruch oder Scherung entstanden sein können.

3.3. Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop

Wenn sich dagegen an kalthärtenden Werkstoffen das Sekundärpolymerisat nur als Kittsubstanz zwischen die Polymerkugeln einfügen würde, was bei intergranulärem Bruch der Fall wäre, müßten nach HELMCKE (22) interglobulare Bereiche an der Bruchfläche von PMMA zu sehen sein. Das ist jedoch, wie er an TEM-Aufnahmen nachweisen kann, nicht der Fall. Vielmehr beschreibt er ein wabenförmiges Gefüge, das nichts mehr mit der Form der ursprünglichen Perlen gemein hat. So vermutet der Autor, daß die Perlen oberflächlich angelöst werden und dadurch enger zusammensintern. Die noch flüssige Polymer-Monomer-Mischung verfestigt sich dann auf der Basis der noch vorhandenen Körnerflächen, "indem sie die dort vorgebildeten radialstrahligen Strukturen fortsetzt."

Diese Wabenzellen sind lückenlos miteinander verbunden; daraus

resultiert eine in sich geschlossene kompakte Masse des fertigen Produkts.

4. Composites

4.1. Untersuchungen im REM

Mit Hilfe des REM sind Untersuchungen an Oberflächen, z. T. auch an Bruchflächen von Composites, durchgeführt worden.

Von Interesse ist dabei einerseits die Güte der Oberfläche und die Polierbarkeit des Composite-Materials und zum anderen die Einbindung des Füllstoffs, da diese Kriterien zusammen auf die Volumenkonstanz bzw. die Abrasionsfestigkeit und auf die Resistenz gegenüber Wasser und Bakterienbesiedelung sowie Plaqueablagerungen einwirken.

4.1.1. Form und Größe des Füllstoffs

In bezug auf die Glätte der Oberfläche und die Abrasionsfestigkeit wird dem unregelmäßig geformten Füllstoff bei gleicher mittlerer Teilchengröße gegenüber Perlen der Vorzug gegeben (39) (33).

Außerdem steigt die Abrasionsfestigkeit mit zunehmender Teilchengröße des Füllstoffes (50). Die Endrauhigkeit einer Füllung dagegen ist abhängig von der mittleren Korngröße der anorganischen Bestandteile, ihrer Anzahl je Oberflächeneinheit und der Homogenität ihrer Verteilung in der Matrix (39).

So beeinträchtigen Korngrößen über 20 μm die Polierbarkeit der Füllungsoberfläche (50).

Nach HOTZ (25) wird das Abrasionsverhalten außerdem von der Härte des Füllstoffes sowie der Verbindung Füllstoff-Matrix

beeinflusst. Die Abrasion findet vorwiegend an der Kunststoff-Matrix zwischen den Partikeln statt; eine im REM-Bild häufig gemachte Beobachtung.

4.1.2. Organischer Anteil: Modifizierte BOWEN-Formel

SCHROEDER (51) macht an Composite-Materialien, die chemisch der modifizierten BOWEN-Formel zuzuordnen sind, die Erfahrung, daß ein genereller Substanzverlust stattfindet. Er schreibt: "Es scheint, daß es trotz der verwendeten Bindemittel (Silane) - wie auch aus elektronenoptischen Untersuchungen hervorgeht - nicht zur gewünschten unlösbaren Verbindung zwischen der organischen Matrix und den anorganischen Füllern kommt."

RIEDEL et al. (45) beschreiben bei Betrachtung von Addent 35 innigen Kontakt zwischen dem Mischpolymerisat und dem Vinyl-Silan-Überzug der anorganischen Anteile. Im Munde finden sich jedoch schon nach 90 Tagen Tragedauer Auflösungserscheinungen an der Matrix; nach nur 8 Wochen in physiologischer Kochsalzlösung sind die anorganischen Bestandteile freigelegt.

4.1.3. Organischer Anteil: Methylmethacrylat

Die Composites, deren Kunststoff aus PMMA besteht, sind hinsichtlich der Form des Füllstoffs zu unterscheiden.

So enthält TD 71 als Füllstoff keramische Splitter, während Palakav mit Glaskugeln gefüllt ist.

BEECH und BROWN (2) untersuchen das Feingefüge dieser beiden Werkstoffe anhand von Bruchflächen, wobei vom TD 71 gesagt wird, daß die Fraktur innerhalb der Matrix liege. Die Bindung zwischen Füllstoff und Matrix bleibt im wesentlichen intakt, sie scheint fester zu sein als die Bindungswerten innerhalb der Matrix

selbst, die bei höherer Vergrößerung als feines hochporöses Netzwerk zu erkennen ist.

Dagegen zeigt der Bruch im Palakav die klare Trennung des Polymers von den Glasperlen. Um die Perlen herum sind z. T. feine Spalten zu sehen. Agglomerate von Kugeln sind nur teilweise von Polymer umhüllt. RIEDEL et al. allerdings zeigen bei Palakav zwischen Glaskugeln und Matrix einen kontinuierlichen Übergang, noch nach mehrwöchiger Tragedauer. An der Oberfläche beobachten sie, obwohl der Füllungswerkstoff während des Erhärtens mit Folie abgedeckt war, ein welliges Relief (46).

4.2. Untersuchungen im TEM

Die Untersuchung eines Composites im TEM wurde an Dünnschnitten von einem Werkstoff durchgeführt, der seinerzeit unter dem Namen F_1 klinisch und werkstoffkundlich geprüft wurde (34). Weitere Untersuchungen dieser Art sind nicht bekannt.

2.2. Eigene Untersuchungen

Die Untersuchungen werden an einem kalthärtenden Methylmethacrylat, Paladur (Kulzer) und den 4 Composites TD 71 (Dental Fillings Ltd. London), Palakav (Kulzer), Addent XV (3M), Blendant (Kerr) durchgeführt.

2.2.1. Untersuchungsmethodik

1. Herstellung der Proben

Die Herstellung der Paladur-Proben erfolgt nach den in der Gebrauchsanweisung unter "Teigmethode flüssig" gemachten Anga-

ben. Das Mischungsverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit beträgt hierbei 5 : 3 Gewichtsteile. Zur besseren Darstellung von physikalisch-chemischen Prozessen im Innern der Kunststoffmasse wird außerdem das Mischungsverhältnis auf gleiche Teile Pulver und Flüssigkeit $P : F = 1 : 1$, sowie $P : F = 3 : 5$ Gewichtsteile abgeändert. Der angerührte Paladurteig kann in flachen Schalen ohne Druckanwendung zu etwa 3 mm hohen Platten erhärten.

TD 71, Palakav und Addent XV werden im Silamat 10 sec lang durchgemischt. Die Menge von Blendant-Paste, die drei Tropfen Katalysator erfordert, wird auf dem Block angemischt.

Von jedem Material werden drei Proben hergestellt. Dazu werden die angemischten Composite-Pasten zu Stangen mit den Ausmaßen von etwa 3 x 3 x 10 mm geformt. Die erhärteten Paladurplatten werden unter Vermeidung von Hitzeentwicklung zu Stangen zurechtgesägt, die etwa 9 mm² im Querschnitt und 30 mm in der Länge aufweisen. Nach Durchbrechen der Stangen werden 2-3 mm hohe Präparate hergestellt, wobei darauf geachtet wird, daß die Bruchfläche intakt bleibt.

Einige der Paladurproben werden nach Angaben von HAEFELI (20) geätzt. Dazu wird ein Tropfen Toluol mit der Schnabelpinzette aufgetragen und verdunstet. Ein zweiter Tropfen Toluol wird sofort mit einem feinspritfeuchten Lappen entfernt.

Andere Proben werden mit Äthanol behandelt.

Das Paladurpulver, die Composites und einige der Paladurproben bleiben unbehandelt.

Zur Darstellung des reinen anorganischen Füllstoffs wird das Pulver von TD 71, Palakav und Addent XV sowie die Blendant-Paste im Ofen unter Sauerstoffzutritt bei 800 °C zwei Stunden lang geglüht, um den organischen Anteil daraus zu entfernen.

Eine zweite Methode zum Entfernen des Kunststoffanteils aus dem Pulver von TD 71 sowie der Blendant-Paste wird angewendet, da die geglühten Füllstoffpartikel dieser beiden Composites zusammengesintert erscheinen. Dazu wird das Pulver von TD 71 und die Blendant-Paste in Eisessig gegeben, einige Tage stehen gelassen und mehrmals mit Aceton nachgewaschen.

2. Mikroskopische Untersuchungskriterien

2.1. Untersuchung im Auflichtmikroskop

Zur Untersuchung des Perlpolymerisats wird Paladurpulver auf einen Objektträger aufgestreut und das Verhalten bei Zugabe von monomerer Flüssigkeit unter dem Auflichtmikroskop geprüft und im Moment der Zugabe sowie etwa 1 min später durch Aufnahmen registriert.

Die Aufnahmen werden im ZEISS-Mikroskop Universal im Auflicht auf Schwarzweißfilme (17 DIN) unter Vorsatz eines Grünfilters ausgeführt. Das Mikroskop arbeitet mit dem Köhler'schen Beleuchtungssystem. Durch Zentrieren der Apertur- und der Leuchtfeldblende kann eine sehr gleichmäßige Ausleuchtung des Präparates erfolgen. Weiterhin werden Oberflächen und verschieden behandelte Bruchflächen von Paladur im Auflicht untersucht.

2.2. Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop

Die Oberflächenmorphologie und das Bruchgefüge von Paladur und den 4 Composites, sowie des Paladur-Pulvers und der anorganischen Füllstoffe werden im Rasterelektronenmikroskop Cambridge 600 bei 160 - 4000facher Vergrößerung untersucht.

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie besteht darin, daß Elektronen, die zu einem feinen Strahl gebündelt sind, zeilen-

förmig auf ein Präparat auftreffen. Sie werden zum Teil mit unterschiedlicher Energie zurückgestrahlt. Der reflektierte und der aus dem Objekt emittierte Elektronenanteil gelangt zum Kollektor und bewirkt nach entsprechender Verstärkung die Helligkeitssteuerung einer Kathodenstrahlröhre, deren Strahl synchron mit dem Primärstrahl über den Bildschirm geführt wird (35). Der besondere Vorteil der Rastermikroskopie ist die hohe Tiefenschärfe, die von der Vergrößerung abhängig ist. Dagegen ist das Auflösungsvermögen beim REM nicht so groß wie beim Durchstrahlungsgerät.

Für die Bildentstehung und um Aufladungen zu vermeiden sind eine leitende Oberfläche und eine leitende Verbindung zur Mikroskopbasis erforderlich.

Um eine gleichmäßig leitende Oberfläche zu erhalten, werden die Präparate mit einer dünnen Goldschicht versehen. Zur Erzielung der leitenden Verbindung müssen die Probenscheibchen mittels Leitsilber auf Aluminiumträger befestigt werden. Das Polymerpulver und die anorganischen Füllstoffe können auf das noch feuchte Leitsilber aufgestreut werden. Diese Präparate sind entweder im Vakuumbedampfungsgerät mit thermischer Verdampfung oder durch Ionenzerstäubung ("Hummer", Fa. Technics Inc.) zu bedampfen. Bei Einstellwerten im Ionenzerstäuber von 1000 V, 10 mA und einer Arbeitszeit von 120 sec ist die Goldschicht nach Herstellerangaben 200 Å dick.

Das Rasterelektronenmikroskop eignet sich aufgrund der bei Elektroneneinwirkung auftretenden Röntgenfluoreszenzstrahlung auch für Mikroanalysen (EDAX), die an den Füllstoffen von TD 71, Blendant und Addent XV durchgeführt werden.

2.3. Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop

Für die Untersuchung der Paladur-Proben im Durchstrahlungsmikroskop (Siemens Elmiskop I A) kommt im Gegensatz zur Rastermikroskopie keine Direktbetrachtung in Frage, da die Präparate zu dick für Elektronendurchstrahlung sind. Zudem liegt der Strahl ständig auf einer Stelle, so daß die Belastung des Präparates größer als beim Rastergerät ist. Auch Schnittpräparate erweisen sich als ungünstig, weil einerseits das Gefüge durch den Schnitt verändert wird, z. B. durch Stauchungen, andererseits am Schnittpräparat kaum Kontraste sichtbar werden: die Paladurperlen und das dazwischen liegende Sekundärpolymerisat haben gleiche Elektronendurchlässigkeit. Außerdem würde der Kunststoff schon nach kurzer Zeit im Elektronenstrahl "zerschmelzen", da einige Hochpolymere, unter ihnen PMMA, unter dem Einfluß energiereicher Strahlen auch Abbaureaktionen zeigen (31).

Aus diesen Gründen werden Abdrücke angefertigt. Zur Herstellung eines zweistufigen Abdrucks werden die Paladur-Proben in einem Aufdampfgerät (Siemens VBG 500) bei einem Vakuum von 5×10^{-5} Torr unter einem Winkel von 45° 20 sec lang mit Gold bedampft. Anschließend wird die Schicht durch Ionenzerstäubung (90 sec bei 1000 V und 10 mA) im Sputtering-Gerät verstärkt. Die Schrägbedampfung ist für die Bildwirkung insofern von Vorteil, als dadurch schärfere Kontraste erreicht werden können. Das Auge erhält durch die dabei erzielte Schattenbildung einen plastischen Eindruck des Objekts, der sogar zu Stereoaufnahmen verwendet werden kann. Dieses Verfahren wird als Atomic-Replica bezeichnet, weil bei der Bedampfung einzelne Atome auf die Oberfläche auftreffen. Der Vorteil gegenüber Molecular-Replica

(z. B. SiO als Aufdampfschicht) besteht darin, daß die Einzelatome eine bessere Adaptation an das Relief der abzubildenden Fläche ergeben. Beiden Replica-Arten ist gemeinsam, daß die Dicke der Aufdampfschicht mit steigender Dichte des Materials verringert werden kann und das Auflösungsvermögen um so größer ist, je dünner die Schicht, die durchstrahlt werden muß. Auch in dieser Hinsicht ist die Goldbedampfung von Vorteil. Im Anschluß an die Bedampfung werden die Präparate zur Isolierung der Aufdampfschicht in Trichloräthylen eingebracht, das sich als Lösungsmittel für PMMA bewährt hat. Dadurch wird die Grenzfläche des Kunststoffes zum Gold so weit angelöst, daß der Goldabdruck frei in der Flüssigkeit schwimmt und auf Kupfernetze aufgefangen werden kann.

Diese Abdrücke können nun direkt im Transmissionselektronenmikroskop betrachtet werden. Der Strahlengang des TEM ist im Prinzip mit dem eines Durchlichtmikroskops vergleichbar, wenn man berücksichtigt, daß anstelle optischer Linsen ein System von elektromagnetischen Kraftfeldern eingesetzt wird, das Elektronen im Vakuum zu einem Strahl sammeln und diesen Strahl nach elektronenoptischen Gesetzen zu beeinflussen vermag. Die Elektronenoptik erreicht eine Grenzauflösung von nahezu $1 \text{ \AA}$, praktisch $3 - 5 \text{ \AA}$.

3. Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichtsbestimmung wird an Lösungen der Kunststoffe durchgeführt.

Zur Prüfung der Löslichkeit von PMMA in chemischen Reagenzien werden verschließbare Gefäße mit 50 ml Chloroform, Aceton und Trichloräthylen gefüllt und in je ein Gefäß 50 mg Paladurpulver

bzw. 50 mg des zu einer dünnen Folie erhärteten Paladurs gegeben.

Diese Versuche sind zusammen mit den nachfolgend beschriebenen als Vorversuche zur Viskositätsbestimmung vorgesehen. Da das Handelsprodukt Paladur stets vernetzt vorliegt, werden auch unvernetzte Modellpräparate angefertigt. Dazu werden 97,4 Gewichtsteile reinen Methacrylsäuremethylesters mit 2,6 Gewichtsteilen Dimethyl-p-toluidin vermischt. Diese Flüssigkeit wird anstelle von Paladur-Monomer zur Herstellung von PMMA-Folien im Mischungsverhältnis Pulver zu Flüssigkeit von 5 : 3, 1 : 1 und 3 : 5 Gewichtsteilen verwendet.

Jeweils 50 mg der zwischen 2 Glasplatten erhärteten Folien wird den 3 Lösungsmitteln zugesetzt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wird mit Hilfe von Viskositätsmessungen an definierten Lösungen von Polymethylmethacrylat und Paladur-Pulver durchgeführt.

Die Viskositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in einem Lösungsmittel hervorruft, wird durch die Viskositätszahl Z_η definiert. Bei einer Konzentration c , die gegen Null geht, ist der Grenzwert:

$$Z_\eta = \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet man

$$\text{als spezifische Viskosität: } \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

und als relative Viskosität:

$$\eta_r = \frac{\text{Durchflußzeit der Lösung}}{\text{Durchflußzeit des Lösungsmittels}} \quad (3)$$

Zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht gilt, abhängig von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die Beziehung

$$Z_{\eta} = K_m \cdot P \quad (\text{STAUDINGER}) \quad (4)$$

bzw. aus (1) und (4)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P \quad (5)$$

(nach G. V. SCHULZ aus 32)

Es gelten:

- Z_{η} = Viskositätszahl
- η_{sp} = spezifische Viskosität
- η_r = relative Viskosität
- c = Konzentration der Lösung in g/l
- K_m = Materialkonstante
- P = Polymerisationsgrad

Die Viskositätsmessung wird in einem KPG-Viskosimeter nach OSTWALD (Fa. Schott/Mainz) mit der Kennfarbe schwarz durchgeführt. Nach Herstellerangaben gelten die Größen:

Kapillar $\emptyset$	0,3 $\pm$ 0,01 mm
Durchlaufzeit für Wasser	256 sec
Konstante K	0,0043
Kapillarlänge	100 mm
Durchflußvolumen	0,5 ml
Druckhöhe	115 mm
Füllmenge	3 ml

Für die Viskositätsbestimmung werden 5 : 3, 5 : 5 und 3 : 5 Gewichtsteile (Wäagegenauigkeit 0,001 g auf 1,0 g genau) Pulver

und Flüssigkeit vermischt und zum Erhärten über Nacht stehen gelassen. Das Pulver stammt von der Fa. Kulzer (Paladur); die Paladurflüssigkeit kann wegen Zusatz eines Vernetzers nicht verwendet werden. An deren Stelle kommt wie bei den Vorversuchen ein Gemisch aus 97,4 Gewichts% reinem Methylmethacrylat und 2,6 Gewichts% Dimethyl-p-toluidin zur Verwendung.

Von jeder Mischung und dem Pulver werden 3 Proben hergestellt und die mittleren Molekulargewichte bestimmt. Zur Lösung werden je 25 mg der insgesamt 12 Proben in 25 ml-Kölbchen eingewogen, mit ca. 20 ml Chloroform (zur Analyse, Fa. MERCK) versetzt und nach mehrmaligem Umschütteln über Nacht stehen gelassen.

Danach wird mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt. Nach Filtrieren der Lösung werden 3 ml der Meßflüssigkeit mit der Pipette in das weite Rohr des Viskosimeters eingefüllt. Danach wird das Viskosimeter in ein Temperierbad eingehängt. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird bei $20^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ gemessen. Zum Temperaturengleich werden nach Angaben des Herstellers etwa 15 Minuten benötigt.

Zur Messung wird die Flüssigkeit über die obere Meßmarke gesaugt und die Laufzeit zwischen den beiden Eichstrichen gemessen. Zuvor wird die Durchflußzeit von Chloroform bestimmt.

Aus dem Quotienten aus Laufzeit der Lösung zu Laufzeit des Lösungsmittels (Chloroform) kann unter Berücksichtigung der Konzentration und der Materialkonstante $K_m = 0,59 \cdot 10^{-4}$ (aus 26, S. 691) der mittlere Polymerisationsgrad von Hochpolymeren nach Gleichung (5) bestimmt werden. Der mittlere Polymerisationsgrad multipliziert mit dem Molekulargewicht des Monomers

ergibt das mittlere Molekulargewicht der Makromoleküle. Für die Berechnung wird der Mittelwert der Laufzeit $\bar{x}$ aus 10 Messungen von ein und derselben Probe ermittelt. Daraus wird das mittlere Molekulargewicht der Probe berechnet.

2.2.2. Ergebnisse

1. Mikroskopie

Die Vergrößerungsangaben im Text beziehen sich auf die Originalfotografien. Sie werden durch das Druckverfahren in etwa 1/2 der Größe wiedergegeben; die reale Bildvergrößerung ergibt sich aus dem jeweils eingezeichneten Maßstab.

1.1. Herkömmliches PMMA (Paladur)

1.1.1. Polymerpulver

Lichtmikroskopisch zeigt das lose auf den Objektträger gestreute Polymerpulver in Abb. 1 keine Inhomogenitäten, dafür aber Granulierung der Kugeloberfläche, deren Natur nicht genau geklärt werden kann.

Wird dem Pulver ein Tropfen Paladur-Flüssigkeit zugegeben, erfolgt eine Aggregation (Agglutination) der Perlen, die auf Abb. 2 zu sehen ist. Bereits eine Minute später ist die Verbindung zwischen den Perlen hergestellt (Abb. 3). Die Perlen können sich zu einem dichten lückenlosen Gefüge zusammensetzen, weil sie von verschiedener Größe sind.

Das rasterelektronenmikroskopische Bild von Abb. 4 zeigt, daß im Polymerpulver Perlen von 7,5-75 μm vorhanden sind.

1.1.2. Oberflächen

Die hochglanzpolierte Oberfläche läßt im Lichtmikroskop zunächst keine Gefügedifferenzierungen erkennen. Erst beim

Schließen der Leuchtfeldblende sind in Abb. 5 andeutungsweise flache, kreisrunde Scheibchen innerhalb des Formkörpers zu erkennen, die polierte Querschnitte von Paladurperlen sein könnten.

Betrachtet man die gleiche Fläche nachdem sie 5 Minuten lang einer Temperatur von 105°C ausgesetzt war (Abb. 6), sind die Konturen der Perlen schärfer geworden. Nach weiteren 5 Minuten bei 105°C (Abb. 7) entsteht der Eindruck, als ob die abgeschliffenen Perlen erhaben über dem Niveau des Sekundärpolymerisats lägen.

Ätzt man anschließend mit Toluol (Abb. 8), werden die Konturen weicher, zwischen und über den Perlen kommt eine Vielzahl von Kratzern zum Vorschein.

An der frei erhärteten Oberfläche (Abb. 9) sind die verschiedenen großen Kunststoffperlen gut darstellbar, lichtmikroskopisch wirken sie wegen des dazwischen erhärteten Sekundärpolymerisats nicht mehr rund, sondern eher polyedrisch.

Abb. 10 zeigt die frei erhärtete Oberfläche von Paladur im REM. Das wellige Relief entsteht durch die aus dem Kunststoffkörper herausragenden Polymerperlen. Sie scheinen von sekundär erhärtetem Polymerisat bedeckt zu sein. An einigen Stellen, besonders an der größten Perle der linken Bildhälfte, entsteht jedoch der Eindruck, als ob das Sekundärpolymerisat die Perle nicht gleichmäßig bedeckt.

Ein faltenartiger Wulst setzt an der Basis des aus der Matrix herausragenden Teils der Perlen an und setzt sich auch im Raum zwischen ihnen fort.

Die ellipsenförmige Verzerrung der Kugeln kommt durch die Kippung des Objekts zustande (diese ist aus geometrischen Gründen

erforderlich, damit die austretenden Sekundärelektronen besser zum Kollektor gelangen). Die Darstellung des Bereiches einzelner Perlen aus dem Verband einer frei erhärteten Kunststoffoberfläche mit Hilfe des TEM zeigt in Abb. 11 bei 7500facher Vergrößerung eine Oberfläche mit Ausbuchtungen verschiedener Größe, die an eine "Orangenhaut" erinnert.

1.1.3. Bruchflächen

Untersucht man Bruchflächen von Paladur, hergestellt aus 5 Gewichtsteilen Pulver und 3 Gewichtsteilen Flüssigkeit, im Auflicht (Abb. 12), erscheinen die Bruchflächen der Polymerperlen als helle Kreise, die in der Ebene des etwas dunkleren Sekundärpolymerisats weit verteilt ohne Kontakt miteinander liegen. Einige dieser Kreise weisen einen wallartigen Rand auf, der jedoch durch die Unschärfe vorgetäuscht sein kann. Wird die Bruchfläche 5 Minuten mit Äthanol behandelt, zeigt sich gelegentlich das in Abb. 13 erscheinende Bild. Auf den Bruchflächen der größeren Perlen ist ein Linienmuster zu sehen, das von einem Punkt auf der Peripherie strahlenförmig auf den gegenüberliegenden Rand der Perle zieht. Diese Linien verlaufen bei allen Perlen in der gleichen Richtung, fehlen jedoch bei den kleineren ganz und sind auch bei einigen größeren Perlen nur unvollständig zu erkennen. Die von CAUSTON (11) als hyperbolisch und von KUSY und TURNER (28) als parabolisch beschriebenen Linienmuster können nicht festgestellt werden.

Die mit Toluol geätzte Bruchfläche (Abb. 14) zeigt bei 440facher Vergrößerung eine Schraffierung des Sekundärpolymerisats. Eine Aussage über Niveauunterschiede zwischen den beiden Anteilen des erhärteten Formkörpers läßt sich nicht mit Sicherheit ma-

chen. Es scheint jedoch aufgrund der einheitlichen Schärfe, als ob Primär- und Sekundärpolymerisat in einer Ebene liegen. Dieser Eindruck verstärkt sich bei der Prüfung der REM-Aufnahmen. Abb. 15 zeigt, korrespondierend zur schraffierten Bruchfläche im Auflicht von Abb. 14, ein lamellenartiges Bruchgefüge, in dem das Primärpolymerisat scharf umgrenzt zu erkennen ist. Auffällig sind die schuppenförmigen Stufen (Abb. 16), die sich durch Primär- und Sekundärpolymerisat gleichermaßen hindurch ziehen. Eindrücke von herausgerissenen Kugeln oder hervorragende Kugeln sind nicht zu sehen.

In Abb. 17 zeigt ein Teil der Perlen nicht die erwartete ellipsoide Form. Besonders deutlich sind an der Peripherie der im Zentrum befindlichen Polymerkugel links unten Einbuchtungen zu erkennen, die mit Sekundärpolymerisat ausgefüllt sind und bei räumlicher Vorstellung Dellen in der Kugeloberfläche ergeben müßten.

Im TEM Bild (Abb. 18) ist das Primärpolymerisat als scharf begrenzte Scheiben zu erkennen. An den Rändern sind die schon erwähnten Einbuchtungen, besonders an der Kugel, die oberhalb der Bildmitte liegt, in erheblichem Maße zu sehen.

Morphologisch sind die Kugelbruchflächen von der umgebenden Substanz gut zu unterscheiden. Im Vergleich zur Umgebung sind sie als glatt zu bezeichnen. Ein spezielles Gefüge ist auch bei höheren Vergrößerungen nicht erkennbar.

Dagegen zeigt Abb. 19 zwischen den Perlen befindliches Sekundärpolymerisat, dessen Gefüge an Sphärolite erinnert, die eine besondere Ordnungsform von Kristalliten aus kristallisierbaren Schmelzen hochpolymerer Stoffe (7) darstellen. Von einem

Zentrum ausgehende Radialstrahlen bilden mit den benachbarten "Radien" eine Grenzfläche. Dadurch entsteht zwischen den Polymerkugeln ein lückenloses wabenförmiges Gefüge. Abb. 20 zeigt im linken unteren Bildviertel eine Polymerkugel im Zustand der Auflösung durch die Reaktion mit dem Monomer. Die Perle kann nur noch durch die glatte Fläche identifiziert werden.

Betrachtet man die Bruchflächen von flüssiger angerührtem Palakav, das z. B. aus gleichen Teilen Pulver und Flüssigkeit (Abb. 21) bzw. aus 3 Gewichtsteilen Pulver und 5 Gewichtsteilen Flüssigkeit (Abb. 22) besteht, ist die ehemalige Kugelform des Primärpolymerisats nur noch andeutungsweise zu erkennen, ganze Perlen nur noch höchst selten. Es entsteht der Eindruck, als ob die gesamte Bruchfläche aus sekundär polymerisiertem Material bestünde.

In Übereinstimmung mit der Menge an angebotenem Monomer ist das Primärpolymerisat in dem aus gleichen Anteilen Polymer-Monomer hergestellten Kunststoff (Abb. 21) besser zu erkennen als in dem flüssiger angerührten Material von Abb. 22.

1.2. Composites

Bei der Betrachtung der Composites im REM ist festzustellen, daß sämtliche Proben mit Luftblasen durchsetzt sind, die vermutlich beim Anmischen entstanden sind.

1.2.1. Palakav

Die Palakav-Bruchfläche von Abb. 23 zeigt bei 400facher Vergrößerung Mulden herausgerissener bzw. aus dem Kunststoffkörper herausragende Kugeln. Dabei handelt es sich um den anorganischen Füllstoff, der im Palakav in Form von Glasperlen vor-

liegt.

Wie aus Abb. 24 hervorgeht, sind zwischen dem Glaskörper etwas oberhalb der Bildmitte und der Kunststoffmatrix Spalte zu sehen. Der Füllstoff scheint nur locker im Kunststoffverband zu haften. Rechts neben der vorhandenen Glasperle sind die Mulden von weiteren, verlorengegangenen Kugeln zu erkennen. Die Matrix, die sich als Bindemittel zwischen den Perlen befindet, zeigt bei 1600facher Vergrößerung in Abb. 25 eine für PMMA Bruchflächen typische "schuppenförmige" Abschlüpfung, während die Kunststoffoberflächen um Luftblasen herum in Abb. 26 in der linken Bildhälfte bemerkenswert glatt sind.

An der frei erhärteten Oberfläche (Abb. 27) fällt die unebene Morphologie durch herausragende Glasperlen auf. Der sichtbare Teil der Kugeln ist nur bedingt mit Polymer bedeckt. An einigen Übergängen Perle-Kunststoff sind Mikrospalte angedeutet. Abb. 28 zeigt den anorganischen Füllstoff nach dem Verglühen der organischen Substanz. Die Glasperlen liegen in verschiedenen Größen vor und zeigen eine glatte Oberfläche.

1.2.2. TD 71

Abb. 29 zeigt die Bruchfläche von TD 71 bei 160facher Vergrößerung, die im Vergleich zu Palakav ein gänzlich neues Bruchgefüge aufweist. Bei etwas höherer Vergrößerung (Abb. 30 V = 400 : 1) fallen einzelne wenige Partikel durch ihre scharfe Begrenzung und ihre homogene Oberfläche auf. Sie müssen aufgrund der Zusammensetzung des Füllungsmaterials als anorganische Füllstoff-Partikel gedeutet werden.

Zwischen Füllstoff und der umgebenden Matrix besteht kein sichtbarer Zwischenraum, was bei der höheren Vergrößerung in Abb.

31 ($V = 1600 : 1$) gut zu erkennen ist. Es entsteht der Eindruck, daß die gesamte Bruchfläche ziemlich gleichmäßig mit Kunststoff bedeckt ist; d. h. der Bruch hat bis auf die Stellen, an denen der Füllstoff sichtbar wird, im Polymer stattgefunden.

Stellen, an denen Füllstoffteilchen herausgerissen sein könnten, sind nicht zu erkennen.

Abb. 32 zeigt, daß das Bruchgefüge bei starker Vergrößerung schollig wirkt; an einzelnen Schollen ist das schon an anderer Stelle beschriebene schuppige Gefüge von PMMA Bruchflächen zu erkennen.

Abb. 33 zeigt ein Füllstoffkorn von TD 71 nach dem Verglühen der organischen Substanz. Das Korn, dessen Breite etwa $175\text{ }\mu\text{m}$ und dessen Länge $225\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, ist ein Konglomerat zahlreicher kleinerer Partikel. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Einzelpartikel beim Glühvorgang zusammengesintert sind.

Entfernt man die organische Substanz durch Lösen in Eisessig, erhält man ein feinkörniges Pulver, das aus einzelnen Partikeln besteht, die in der Größenordnung von $1\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ vorliegen (Abb. 34). Diese Einzelteilchen sind unregelmäßig und scharfkantig begrenzt und haben eine glatte und homogene Oberfläche.

Die EDAX-Analyse des Füllstoffs (Energie Dispersive Aufspaltung von X-rays) zeichnet die höchste Spitze bei Silicium, daneben sehr viel Kalzium und Aluminium zu gleichen Anteilen, etwas Natrium und Kalium und weist auf ein silikatisches Glas hin.

1.2.3. Blendant

Abb. 35 zeigt die Bruchfläche von Blendant; sie wirkt stärker uneben als die von TD 71. Ähnlich wie bei diesem Composite sind

nur vereinzelt aus dem Kunststoffverband herausragende Füllstoff-Teilchen zu erkennen. Läßt man Blendant ohne Anwendung einer Matritze unter Schutzwachs erhärten (Abb. 36), sind auf der Oberfläche zahlreiche Partikel zu sehen. Dabei entsteht der Eindruck, als ob diese Krümel lose auf der Oberfläche lägen, organisches Material ist nicht unmittelbar erkennbar.

Die anorganischen Füllstoff-Körner (Abb. 37) sind nach dem Glühen von ähnlicher Beschaffenheit wie bei TD 71, jedoch noch stärker zusammengesintert.

Der in Eisessig ausgewaschene Füllstoff zeigt in Abb. 38, daß auch bei Blendant Einzelpartikel mit unregelmäßiger Begrenzung und einem Durchmesser von etwa 1-20 μm vorliegen. Dabei scheinen die Partikel in der Größenordnung von 10-20 μm zu überwiegen, im Gegensatz zu TD 71 (Abb. 34), bei dem der Anteil von 1-10 μm überwiegt. Die EDAX-Analyse des Füllstoffs ergibt einen hohen Anteil an Silicium, eine etwas geringere Menge an Aluminium und mit sinkenden Anteilen Titan, Calcium und Magnesium, also auch ein Silikat.

1.2.4. Addent XV,

Die Bruchfläche des Füllungswerkstoffs Addent zeigt in Abb. 39 bei 400facher Vergrößerung, ähnlich wie Palakav, eine Vielzahl von Füllstoffpartikeln, die deutlich von der Kunststoff-Matrix zu unterscheiden sind.

Der Füllstoff liegt in Form unregelmäßiger scharf begrenzter Splitter vor. Die Fläche der Füllstoff-Teilchen liegt in etwa zur Ebene der Bruchfläche parallel.

In der linken Bildhälfte von Abb. 40 unterhalb der Luftblase, die durch die annähernd runde Form gekennzeichnet ist, zeigt

ein Füllstoff-Partikel ein auch vom Quarz bekanntes und mit ihm vergleichbares lamellares Bruchfeingefüge, das als "muscheliger Bruch" in Erscheinung tritt.

Bei hoher Vergrößerung ($V = 4000 : 1$) zeigt die Kunststoff-Matrix in der rechten Bildhälfte von Abb. 41 ein stufenförmiges Bruchgefüge, das dem von PMMA-Brüchen vergleichbar ist.

In Abb. 42 ist ein Füllstoff-Partikel nach dem Verglühen der organischen Substanz zu sehen. Auch hier zeigen sich an einigen Partikeln die schon erwähnten lamellaren Bruchlinien, so daß die Frage verbleibt, ob diese charakteristische Zeichnung des Füllstoffs in der Bruchfläche des erhärteten Werkstoffs (Abb. 40) aus dem Zerkleinern bei der Herstellung zu erklären ist, oder daher, daß der Bruch gleichmäßig durch Füllstoff und Matrix hindurchgeht.

Der Füllstoff, der in der Literatur als Borosilikat angegeben wird (51), ergibt bei der Mikroanalyse einen hohen Gehalt an Silicium und geringe Mengen an Natrium, Kalium und Aluminium, während Bor nicht nachgewiesen werden konnte, weil die weiche Strahlung vom Detektor nicht aufgezeichnet wird und daher nicht auf dem Schirm erscheint. Der Bor-Gehalt ergibt sich jedoch einwandfrei aus der naßchemischen Analyse (Flammenfärbung durch Borsäuremethylester).

Abb. 1-4 Paladur-Pulver

Abb. 1 im Lichtmikroskop, lose auf den Objektträger gestreut: Polymerperlen mit dunklen Auflagerungen

Abb. 2 Präparat von Abb. 1 nach Zugabe von 1 Tropfen Monomer: Aneinanderlagerung der Perlen

Abb. 3 Präparat von Abb. 2 nach 1 Minute während der Aushärtung: Verklebung der Perlen

Abb. 4 lose aufgestreut im Rasterelektronenmikroskop

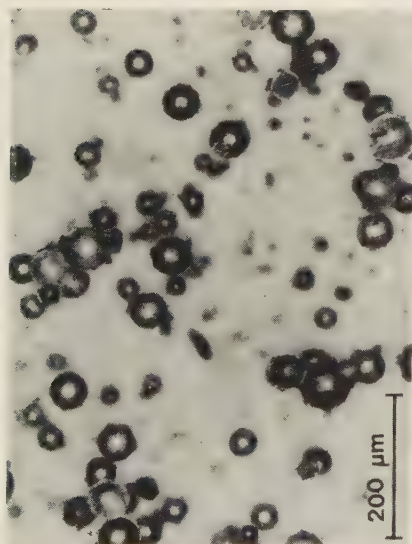


Abb. 1

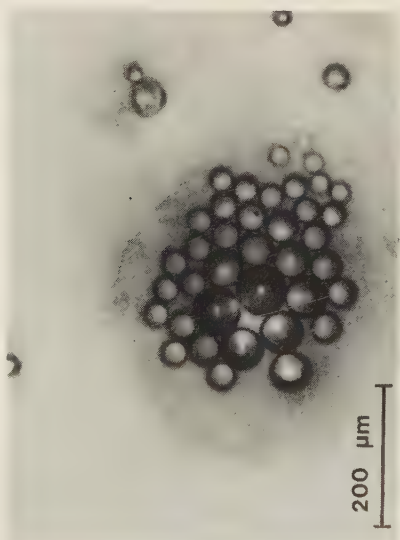


Abb. 2

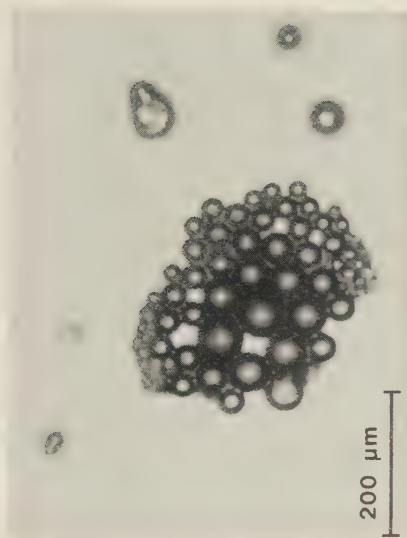


Abb. 3

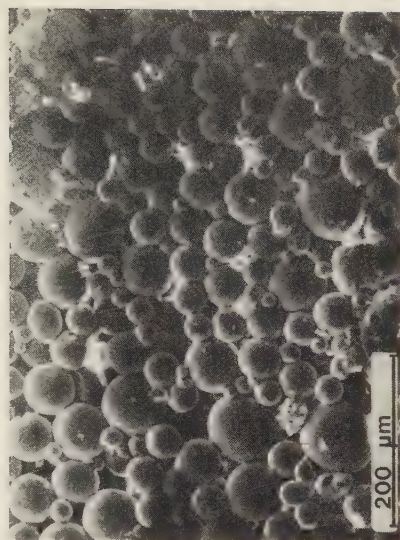


Abb. 4

Abb. 5-8: Paladur-Oberflächen
Lichtmikroskopische Aufnahmen der gleichen
Stelle mit Polierschramme bei verschiedenen
aufeinanderfolgenden Behandlungen

Abb. 5 hochglanzpoliert, die Perlen sind nur bei enger
Leuchtfeldblende zu erkennen

Abb. 6 nach 5 min bei 105 °C

Abb. 7 nach weiteren 5 min bei 105 °C

Abb. 8 nach anschließendem Ätzen mit Toluol

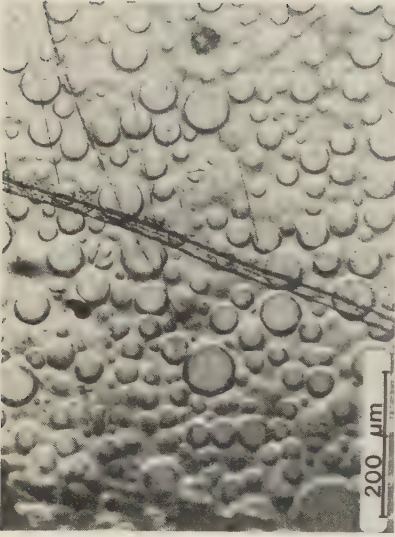


Abb. 7

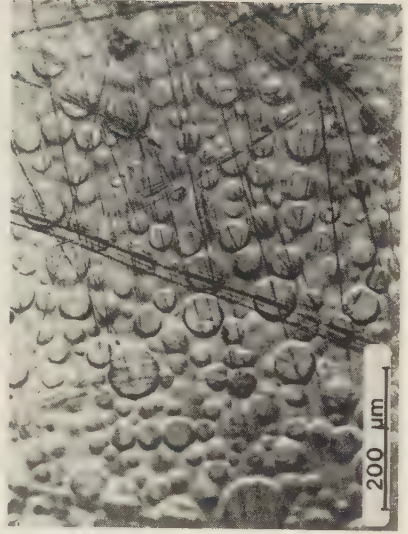


Abb. 8

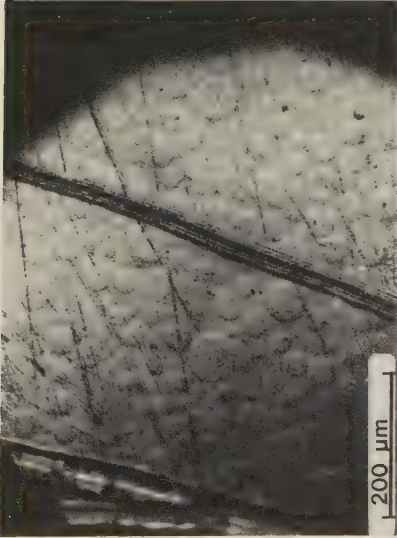


Abb. 5

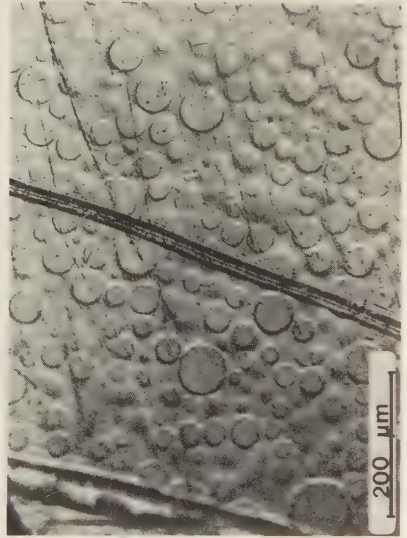


Abb. 6

Abb. 9-11: Paladur - frei erhärtete Oberfläche

Abb. 9 im Lichtmikroskop, aus dem Sekundärpolymerisat
hervorragende Polymerperlen

Abb. 10 bei stärkerer Vergrößerung im REM

Abb. 11 hohe Vergrößerung im TEM: Orangenhautähnliche
Oberfläche einer Polymerperle

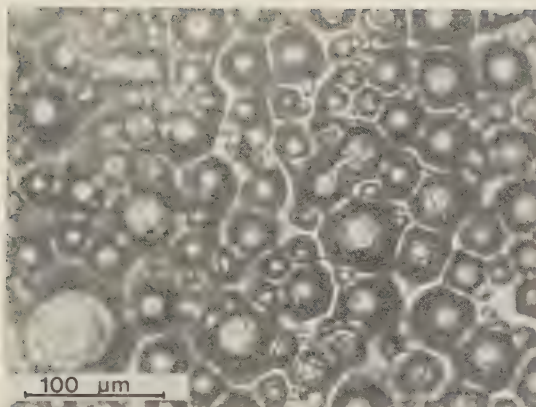


Abb. 9

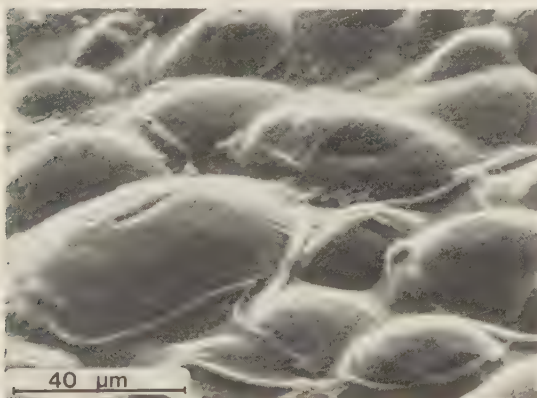


Abb. 10

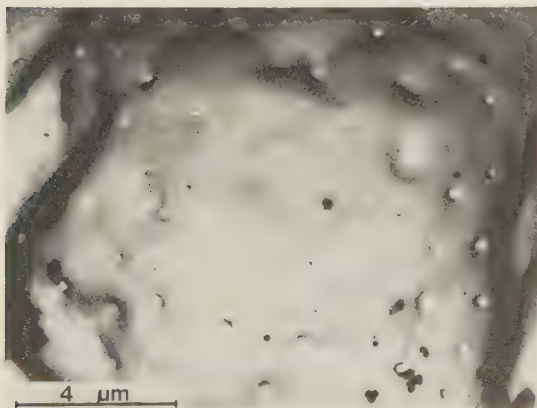


Abb. 11

Abb. 12-14: Verschieden behandelte Paladur-Bruchflächen
im Lichtmikroskop

Abb. 12 unbehandelt

Abb. 13 nach 5 min in Äthanol

Abb. 14 stärkere Vergrößerung nach Ätzen mit Toluol

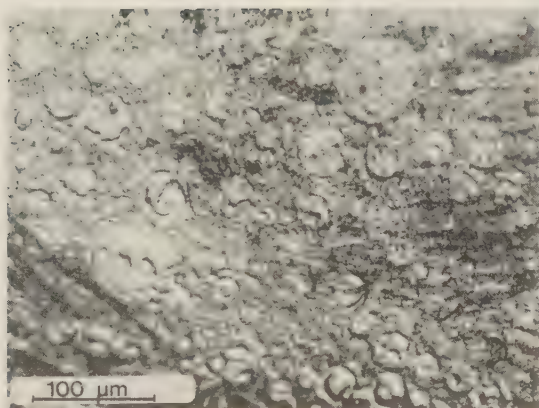


Abb. 12

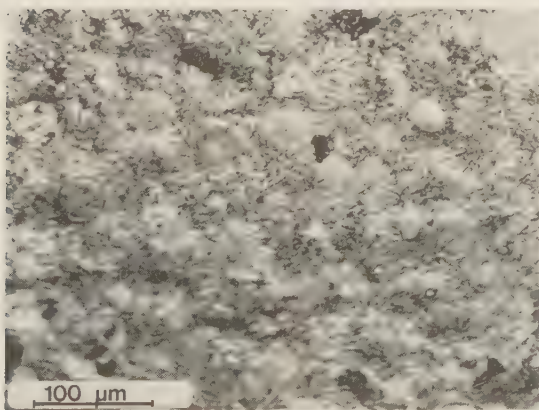


Abb. 13

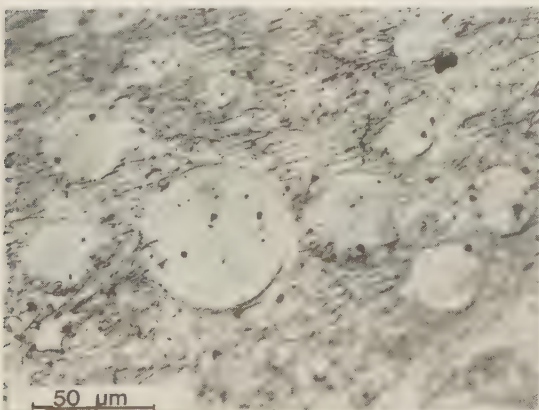


Abb. 14

Abb. 15-18: Paladur-Bruchflächen nach Ätzen mit Toluol

Abb. 15 REM: lamelläre Bruchfläche

Abb. 16 REM; gleiche Vergrößerung: der lamelläre Bruch geht gleichermaßen durch Primär- und Sekundärpolymerisat hindurch

Abb. 17 REM, höhere Vergrößerung: Einbuchtungen an den Polymerperlen (Pfeile)

Abb. 18 TEM, höhere Vergrößerung: Einbuchtungen an den Polymerperlen

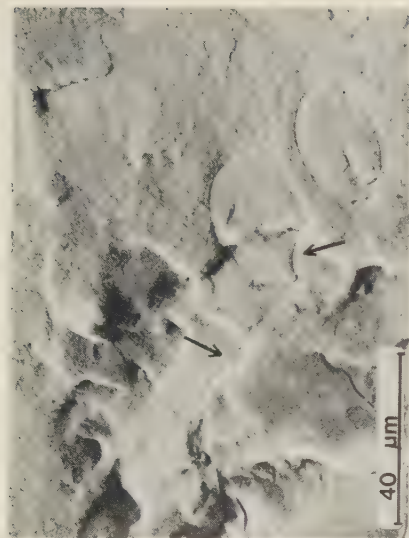


Abb. 17



Abb. 18

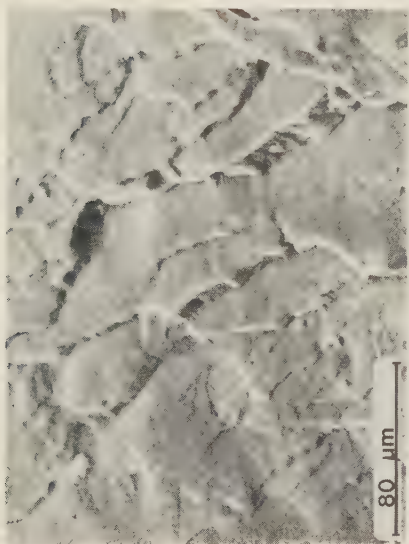


Abb. 15

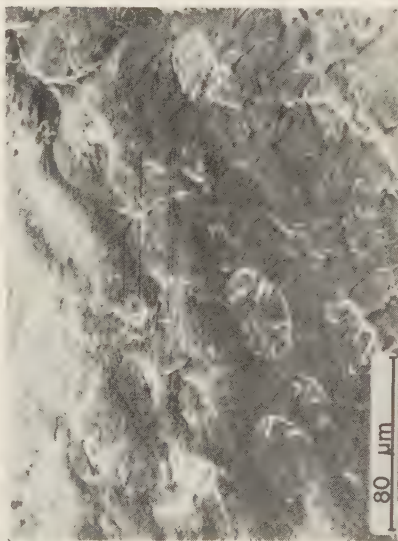


Abb. 16

Abb. 19-22: Paladur-Bruchflächen nach dem Ätzen
mit Toluol bei gleicher hoher Vergrößerung

Abb. 19 normales Mischungsverhältnis ($P : F = 5 : 3$),
wabiges Gefüge des Sekundärpolymerisats

Abb. 20 im linken unteren Bildviertel: Polymerkugel
im Zustand der Auflösung

Abb. 21 Mischungsverhältnis $P : F = 5 : 5$: weitgehend
aufgelöste Polymerperlen

Abb. 22 Mischungsverhältnis $P : F = 3 : 5$:
gleichmäßig wabenartiges Gefüge ohne Polymer-
perlen



Abb. 19

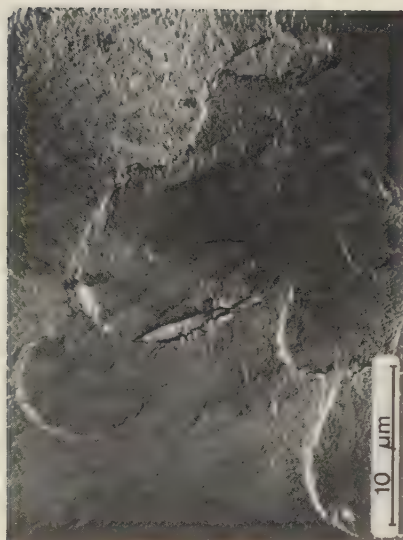


Abb. 21



Abb. 20

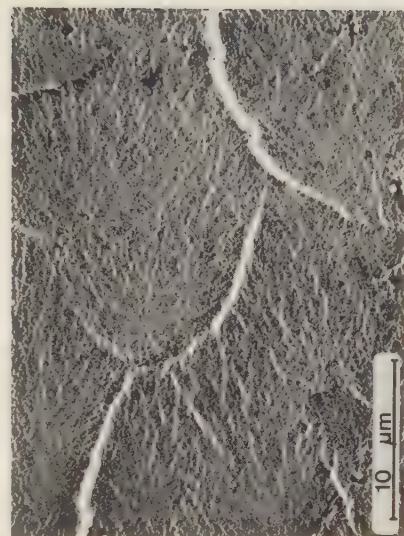


Abb. 22

Abb. 23-26: Bruchflächen von Palakav im REM bei
steigender Vergrößerung

Abb. 23 niedrige Vergrößerung: Füllstoffkugeln und
Mulden von herausgerissenen Füllstoffkugeln

Abb. 24 mittlere Vergrößerung: eine Füllstoffkugel,
Kunststoffmatrix mit Mulden und links unten
Luftblase

Abb. 25 stärkere Vergrößerung: schuppiges Gefüge der
Kunststoffmatrix zwischen den Füllstoffkugeln

Abb. 26 stark vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 24:
glatte Fläche zur Luftblase

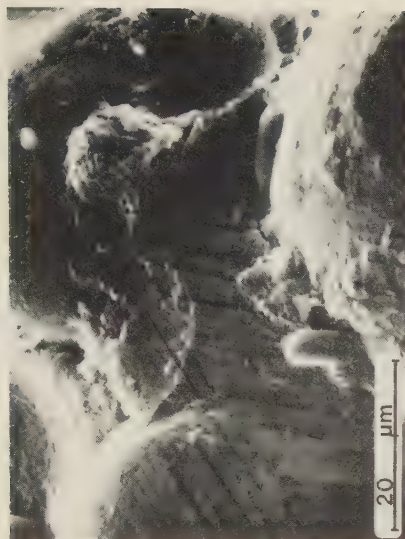


Abb. 25



Abb. 26

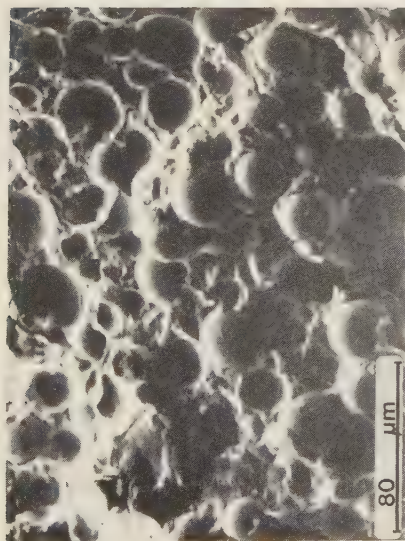


Abb. 23

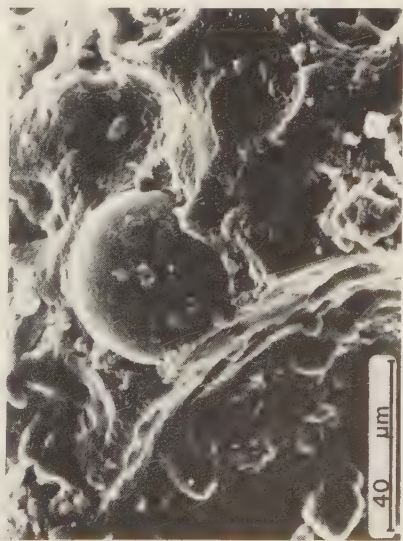


Abb. 24

Abb. 27 und 28: Palakav im REM bei mittlerer
Vergrößerung

Abb. 27 frei erhärtete Oberfläche teilweise unbedeckte,
aus der Kunststoffmatrix herausragende
Füllstoffkugeln

Abb. 28 Füllstoff nach dem Verglühen des Kunststoffs

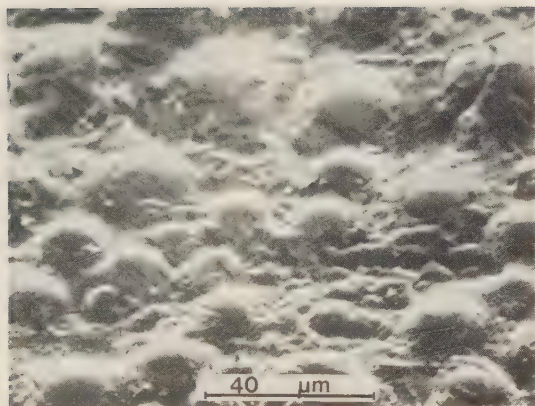


Abb. 27

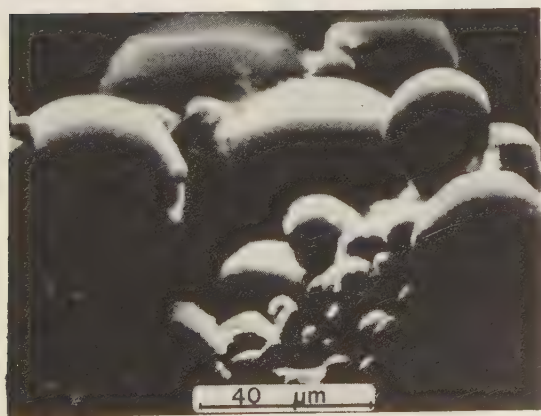


Abb. 28

Abb. 29-32: Bruchflächen von TD 71 im REM

Abb. 29 niedrige Vergrößerung: rauhe Bruchfläche

Abb. 30 vereinzelt unregelmäßig begrenzte
Füllstoffpartikel

Abb. 31 höhere Vergrößerung: Ausschnitt aus der Mitte
von Abb. 30

Abb. 32 starke Vergrößerung: schuppiges Bruchgefüge

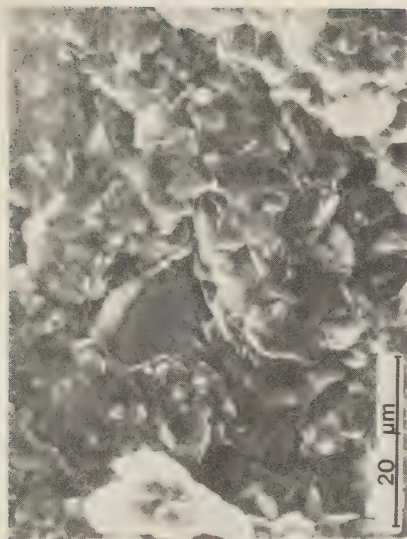


Abb. 31

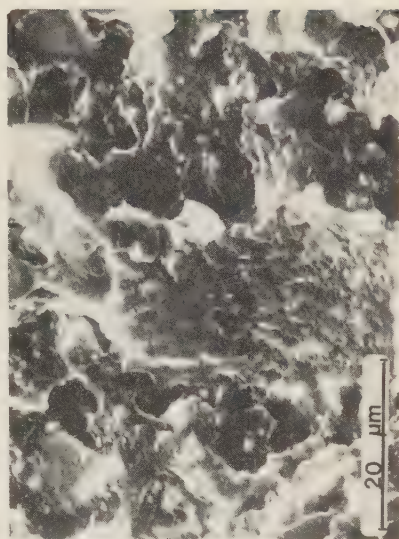


Abb. 32

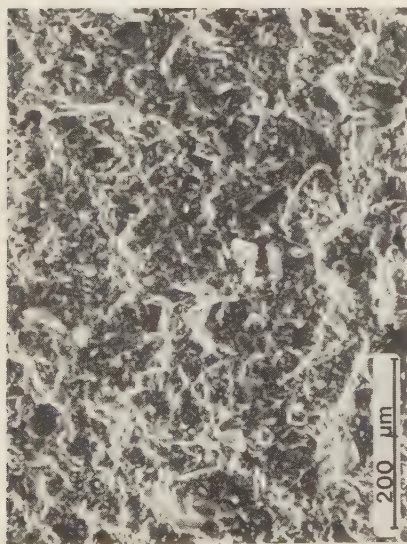


Abb. 29

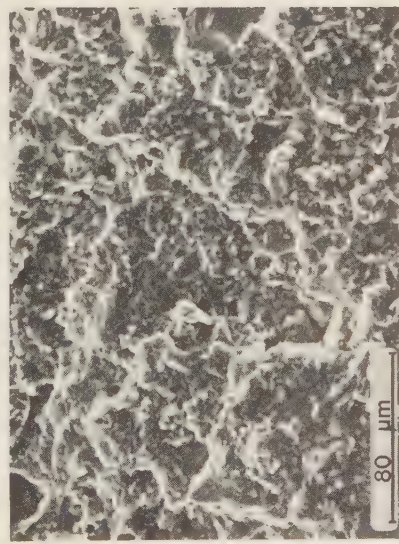


Abb. 30

Abb. 33 und 34: Füllstoff von TD 71 im REM

Abb. 33 niedrige Vergrößerung: zusammengesinterter
Füllstoff nach dem Verglühen des Kunststoffs

Abb. 34 hohe Vergrößerung: Füllstoffpartikel nach dem
Lösen der organischen Substanz in Eisessig und
dem Nachwaschen in Aceton

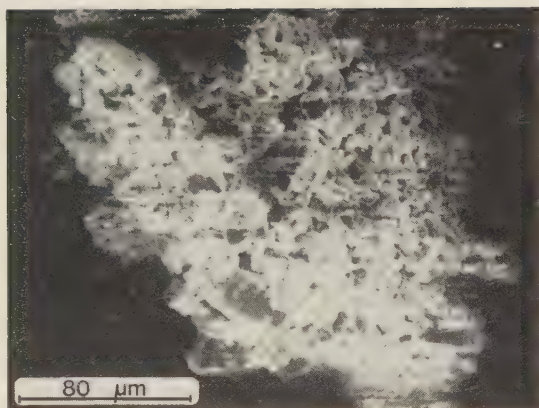


Abb. 35

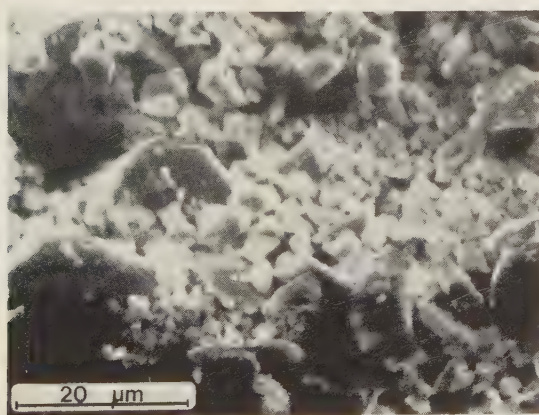


Abb. 34

Abb. 35-38: Blendant im REM

Abb. 35 mittlere Vergrößerung: rauhe Bruchfläche

Abb. 36 stärkere Vergrößerung: Nach Gebrauchsanweisung
unter Kerr-Wachs erhärtete Oberfläche

Abb. 37 mittlere Vergrößerung: zusammengesinterter
Füllstoff nach dem Verglühen des Kunststoffs

Abb. 38 höhere Vergrößerung: Füllstoffpartikel nach
dem Lösen der organischen Substanz in Eisessig
und dem Nachwaschen in Aceton

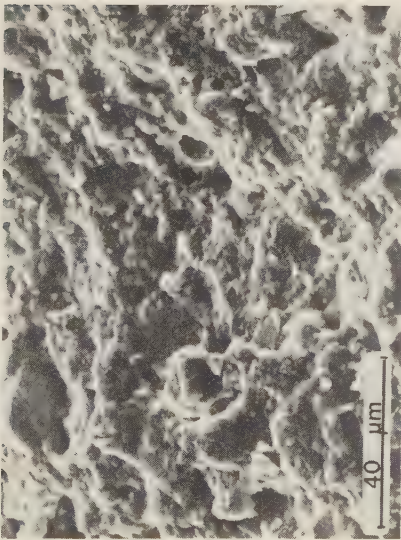


Abb. 35

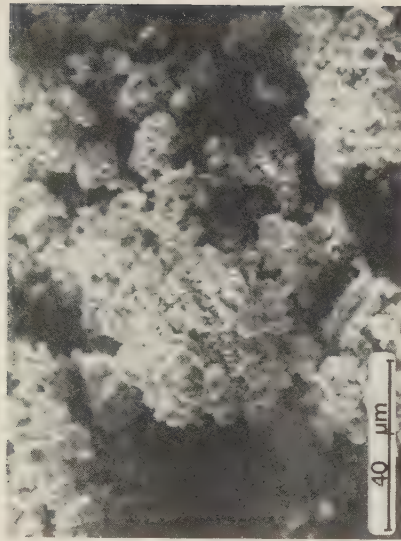


Abb. 37

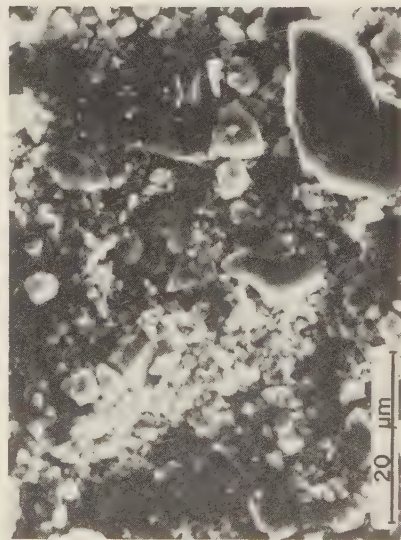


Abb. 36



Abb. 38

Abb. 39-42: Addent XV im REM

Abb. 39 niedrige Vergrößerung, rauhe Bruchfläche mit zahlreichen freiliegenden Füllstoffpartikeln

Abb. 40. mittlere Vergrößerung, muschelige Bruchfläche eines Füllstoffpartikels links unterhalb einer Luftblase

Abb. 41 starke Ausschnittsvergrößerung von Abb. 39, stufenförmiges Bruchgefüge im Kunststoff in der rechten Bildhälfte

Abb. 42 mittlere Vergrößerung: Füllstoff nach dem Verglühen des Kunststoffs



Abb. 41



Abb. 42

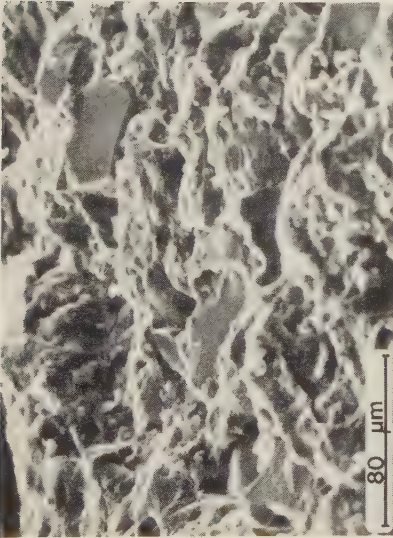


Abb. 39

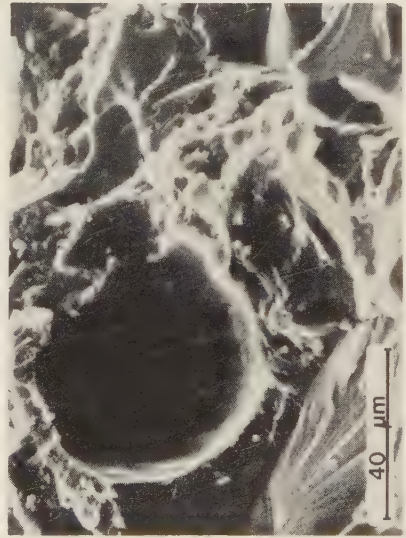


Abb. 40

2. Molekulargewichtsbestimmung

2.1. Meßergebnisse

Das Löslichkeitsverhalten von Paladur-Pulver und dem erhärteten Material zeigt zwischen Pulver und dem erhärteten Paladur grundlegende Unterschiede.

Das Pulver ist in Chloroform, Trichloräthylen und Aceton löslich, das erhärteten Paladur dagegen quillt zwar sehr stark, kann jedoch von keinem der drei Lösungsmittel gelöst werden, vermutlich weil das erhärtete Paladur vernetzt ist.

Wird Paladur-Pulver zusammen mit Methylmethacrylat, das mit 2,4 % Dimethyl-p-toluidin versetzt ist - also ohne Vernetzer - verwendet, kann das daraus hergestellte Polymerisat vollständig aufgelöst und das mittlere Molekulargewicht bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt (s. S. 75).

	Nr.	Konzentration g/l	n -	Durchlaufzeit sec	mittleres MG -	s -	V %
Chloroform			10	66,99			
Paladur-Pulver	1.	1,0000	10	70,56	145 140	2002	1,4
	2.	0,9972	11	70,53	144 820	2970	2,1
	3.	1,0000	10	70,53	144 380	944	0,7
PMMA P:F = 5:3	4.	0,9964	10	72,28	190 720	1844	1,0
	5.	1,0000	11	72,28	190 145	1678	0,9
	6.	1,0024	10	72,32	190 550	1348	0,7
PMMA P:F = 5:5	7.	1,0060	11	73,81	228 790	3027	1,3
	8.	0,9960	11	73,71	228 290	4453	2,0
	9.	1,0000	11	73,74	228 260	2004	0,9
PMMA P:F = 3:5	10.	1,0000	10	73,78	229 210	2067	0,9
	11.	1,0028	11	73,78	228 660	2128	0,9
	12.	1,0036	13	73,79	228 650	2530	1,1

Tab. 5: Konzentration, Anzahl der Messungen, Durchlaufzeit, mittleres Molekulargewicht (MG) als arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung s und Variationskoeffizient V für Paladur-Pulver und für Polymerisate verschiedener Mischungsverhältnisse von Paladur-Pulver und Methylmethacrylat, das mit Dimethyl-p-toluidin versetzt ist.

Nach der im Abschnitt 2.2.1.3. (Untersuchungsmethodik für die Molekulargewichtsbestimmung) angeführten Gleichung (5) nach STAUDINGER läßt sich das Molekulargewicht aus den Meßwerten für die Konzentration und Durchlaufzeit berechnen.

Die arithmetischen Mittelwerte ($\bar{x}$ = mittleres MG) von jeweils n Messungen zwischen 10 und 13 liegen zwischen 144 000 und 229 000.

Wie sich aus den Variationskoeffizienten ($V = \frac{s}{\bar{x}}$) mit Werten zwischen 0,7 % bis 2,1 % ergibt, ist die Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{x^2 - \frac{x^2}{n}}{n-1}} \quad \text{sehr klein (48).}$$

2.2. Statistische Auswertung

Wegen der kleinen Streuung ist nachzuprüfen, ob die Ergebnisse für Paladur-Pulver sowie für die verschiedenen Mischungsverhältnisse der Polymerisate als gleich oder als verschieden anzusehen sind. Die Überprüfung der jeweils größten Abweichungen mit dem t-Test (48) ergibt, daß die Unterschiede eindeutig zufällig und nicht signifikant auf dem 5 %-Niveau sind, wie sich aus Tabelle 6 beim Vergleich der Tabellenwerte $t_{0,05} - 2,1$ mit den berechneten t-Werten zwischen 1,1 und 0,5 ergibt.

	Nr.	FG	$t_{0,05}$ -Tabelle	t-berechnet
Paladur-Pulver	1. 3.	18	2,101	1,08
PMMA P:F = 5:3	4. 5.	19	2,093	0,74
PMMA P:F = 5:5	7. 9.	20	2,086	0,49
PMMA P:F = 3:5	10. 12.	21	2,080	0,57

Tab. 6: t-Test zur Feststellung der Signifikanz auf dem 5 %-Niveau zwischen dem höchsten und dem niedrigsten mittleren Molekulargewicht eines Materials aus Tab. 5

Daher ist es zulässig, die Werte wie in Tabelle 7 zusammenzufassen. Die Neuberechneten Werte für die Standardabweichung s und den Variationskoeffizienten V sind weiterhin klein. Dies wird auch aus der graphischen Darstellung in Abb. 43 deutlich.

	Nr.	n	MG	s	V %
Paladur-Pulver	1-3	31	144 780	2123	1,5
PMMA P:F = 5:3	4-6	31	190 460	1602	0,8
PMMA P:F = 5:5	7-9	33	228 450	3221	1,4
PMMA P:F = 3:5	10-12	34	228 820	2221	1,0

Tab. 7: Mittelwert des Molekulargewichts $\bar{x}$ aus allen gemessenen Proben, Streuung und Variationskoeffizient

Die Überprüfung mit dem t-Test (48) in Tab. 8 ergibt auf dem 5 %-Niveau mit dem Tabellenwert $t_{0,05} = 2,0$ signifikante Unterschiede im Molekulargewicht zwischen Paladur-Pulver und erhärtetem PMMA ($t \geq 101,2$). Ferner liegen signifikante Unter-

schiede zwischen polymerisierten Mischungen normaler Verarbeitungskonsistenz mit einem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis von 5 : 3 und dünneren Mischungen von 5 : 5 und 3 : 5 vor ($t \approx 61,6$). Die beiden dünnen Mischungen sind statistisch mit einem berechneten $t = 0,6$ als nicht verschieden voneinander anzusehen.

	Nr.	FG	$t_{0,05}$ -Tabelle	t-berechnet
Paladur-Pulver	1-3	60	2,00	101,21
PMMA P:F = 5:3	4-6			
PMMA P:F = 5:3	4-6	62		61,63
P:F = 5:5	7-9			
PMMA P:F = 5:5	7-9	65		0,56
P:F = 3:5	10-12			

Tab. 8: t-Test zur Feststellung der Signifikanz auf dem 5 %-Niveau zwischen den Mittelwerten aus Tab. 7

Daraus ist zu folgern, daß fertig verarbeitete und polymerisierte kalthärtende Kunststoffe mit steigendem Monomergehalt ein signifikant höheres Molekulargewicht aufweisen. Eine Ausnahme bilden die extrem dünnen Mischungen.

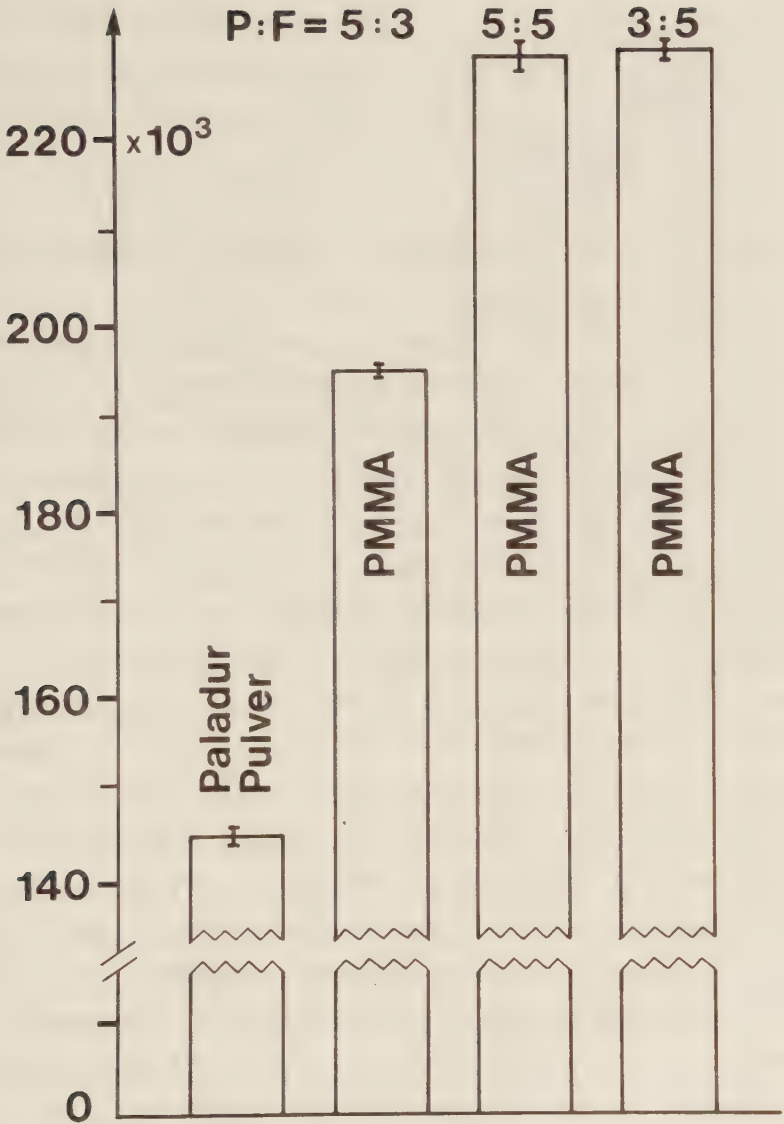


Abb. 43: Mittlere Molekulargewichte und Standardabweichungen (aus Tabelle 7) von Paladur-Pulver und von Polymerisaten verschiedener Mischungsverhältnisse (P : F)

2.3. Diskussion

2.3.1. Paladur

1. Mikroskopie

1.1. Polymerpulver

Eigenschaften des Polymerpulvers werden durch Lichtmikroskopie in trockenem sowie benetztem Zustand untersucht.

Die von DUBS (13) beschriebene Aggregation der Perlen bei Hinzufügen von Monomer kann bestätigt werden (Abb. 1-3).

Da durch die Methode der Präparatherstellung eine gewisse Auslese der Perlen stattfindet - die kleinsten Perlen können beim Abklopfen des Objektträgers zur gleichmäßigen Verteilung des Polymerpulvers verlorengegangen sein -, kann an diesen Abbildungen nur teilweise nachgewiesen werden, daß sich Perlen verschiedenen Durchmessers besonders eng aneinander fügen.

Aus den gleichen technischen Gründen kann bei der Größenbestimmung im rasterelektronenmikroskopischen Bild (Abb. 4) vermutet werden, daß die feinsten Pulveranteile nicht erfaßt wurden. Die Perlen haben einen Durchmesser, der von 7,5-75 μm variiert. Die Forderung nach größtmöglicher Kornfeinheit wäre somit erfüllt (42). Dagegen kann der von HAEFELI (20), WILD (60) und FISCHER (16) in bezug auf die Größe geforderten Gleichheit der Perlen nicht zugestimmt werden. Wie auch aus anderen technischen Gebieten, z. B. der Baustoffindustrie her bekannt ist, zeigt die Verwendung von Partikeln verschiedenen Durchmessers den Vorteil, daß sich die kleinsten Teilchen zwischen die größeren Partikel so einfügen, daß eine möglichst dichte Packung entsteht.

1.2. Polymerisierter Formkörper

Wiederholt wird in der Literatur von der Inhomogenität der Perlen bzw. der Inhomogenität und der Heterogenität des erhärteten Materials gesprochen. Dazu muß festgestellt werden, daß diese Begriffe in recht unterschiedlichem Sinn verwendet werden. SMITH (56) spricht von der Heterogenität der Struktur, die in der Mischung von "altem" und "neuem" Polymer (Primär- und Sekundärpolymerisat) begründet ist.

HAEFELI (20) sieht die Inhomogenität in der Polymolekularität sowohl der Perlen als auch des fertigen Formkörpers und damit in der unterschiedlichen Resistenz gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen, sowie Einschlüssen und Störungen in den Perlen selbst. Homogenitätsstörungen des Perlpolymerisats sind nicht zu beobachten. Von FISCHER und MÜNSTERMANN (aus 8) werden Homogenitätsstörungen als Porositäten klassifiziert und makroskopische, mikroskopische und submikroskopische Poren unterschieden.

Obwohl das elektronenmikroskopische Bild nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus dem Präparat wiedergibt, sind zwar Artefakte beim Durchmustern zu erkennen, regelmäßig wiederkehrende Störungen im Gefügebild, die auf mikroskopische Porositäten in dieser Größenordnung hinweisen, können jedoch nicht festgestellt werden. Dagegen sind an den mit hohem Monomeranteil hergestellten Polymerisaten schon makroskopisch Poren sichtbar.

Zur Darstellung von Gefügedetails an polierten Flächen wird dem Erhitzen der Probe bei 105°C der Vorzug gegenüber dem Ätzen mit Toluol gegeben, da bei letzterer Behandlung eine Unmenge von Kratzern zum Vorschein kommen. Vermutlich sind diese Riefen und Schrammen beim Polieren durch Wärmeentwicklung mit Kunst-

stoffmaterial verschmiert worden. Dieses Material dürfte von niederer Molekularität sein, da durch die Hitzeentwicklung beim Polieren Abbau möglich ist, d. h. kürzere Molekülketten gebildet werden, die sich beim Ätztvorgang bevorzugt in Toluol lösen.

Die angewandte thermische Methode zeigt in Abb. 5-8 ein deutliches "Hervortreten" der Primärperlen aus dem Sekundärpolymerisat. Diese Erscheinung deutet auf unterschiedliche relative Volumenänderungen der nach verschiedenen Polymerisationsarten entstandenen Anteile hin, und zwar scheint die Volumenschumpfung mit zunehmender Kettenlänge anzusteigen - Ausgleich der von SMITH (56) angegebenen Spannungszonen (local stressed regions) an der Grenzfläche von Primär- zu Sekundärpolymerisat.

Diese Erscheinung der Volumenänderungen in Teilbereichen des Gefüges während der Polymerisation kann auch als Ursache des in Abb. 10 beschriebenen faltenartigen Wulstes angesehen werden. Die Tatsache, daß bei Gewaltbrüchen an Paladur an den frischen Brüchen weder herausragende Kugeln, noch die Hohlräume herausgeschlagener Perlen zu sehen sind, spricht für eine sehr feste Bindung zwischen Primär- und Sekundärpolymerisat. Diese Bindung muß fester sein als die Bindung der Makromoleküle innerhalb der Polymerkugel. Ob dieses Bruchverhalten auch bei Ermüdungsbrüchen in Erscheinung tritt, bleibt zu überprüfen. Vorversuche weisen darauf hin, daß auch hier intragranuläre Brüche entstehen.

Im Gegensatz dazu steht eine Untersuchung von KUSY und TURNER (29, 30), die an Bruchflächen von Kaltpolymerisaten herausgerissene und hervorragende Kugeln beobachteten und nur an einem

Heißpolymerisat intragranuläre Bruchmechanismen verzeichnen. Auch bei LENZ, P. et al. werden sowohl inter- als auch transgranuläre Brüche an Methylmethacrylaten beschrieben. Die Feststellung, ob das eine oder das andere Bruchverhalten Heiß- oder Kaltpolymerisaten zuzuordnen ist, wird in dieser Untersuchung nicht getroffen (35).

KUSY und TURNER vermuten, daß die an den Bindungsstellen zwischen Perle und Matrix verlaufenden Brüche daraus resultieren, daß das Monomere nicht genügend Zeit hat in die Perlen zu diffundieren (29).

Als weiterer Beweis des in den eigenen Untersuchungen gefundenen intragranulären Bruchgeschehens dürfte die charakteristische Zeichnung der Kugelbruchflächen des mit Äthanol behandelten Präparates gelten, die für Brüche an einphasigen Polymerisaten in Masse typisch ist: streifenförmige z. T. ausfächernde Kontraste, die von einigen Autoren als parabolische, hyperbolische oder muschelförmige Bruchlinien interpretiert werden.

An den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 15-17) kann gezeigt werden, daß sich die einzelnen Stufen des lamellenartigen Bruches in den Polymerkugeln fortsetzen. Zudem geht das Primärpolymerisat stufenlos in den Bereich des Sekundärpolymerisats über, Beobachtungen, die ebenfalls auf eine innige Verbindung zwischen Primär- und Sekundärpolymerisat hinweisen. Die Dellen in den Perlen (Abb. 16, 17) könnten in Übereinstimmung mit HAEFELI (20) als Stellen niederer Molekularität gedeutet werden; d. h. Stellen, an denen sich kürzere Makromoleküle befinden, die sich beim Anmischen bevorzugt im Monomer gelöst haben.

Übereinstimmend mit SPRENG (57) können in dem erhärteten Polymerisat 3 Zonen (SPRENG spricht von 3 Phasen bzw. Polymerisationsgraden) unterschieden werden. 1. die primär polymerisierten Anteile, 2. die Übergangsschicht, in der Polymeres in Monomerem gelöst ist (also eine Art Lösungspolymerisation) und 3. die sekundär polymerisierte Zwischensubstanz, die aus einem Gemisch aus Makromolekülen (von den gelösten Polymerperlen) und Monomer entsteht, ein Vorgang, der Blockpolymerisation in der Masse, Emulsions- und Suspensionspolymerisation in sich vereinigt. In Abb. 20 ist diese Einteilung auch morphologisch erkennbar; um die Perlen herum befindet sich die Übergangsschicht als eine Art Saum, erst danach beginnt die eigentliche Zwischenschicht.

So wäre die Entstehung des Sekundärpolymerisates in der Weise denkbar, daß der Anteil der Perlen mit dem kleinsten Durchmesser im Monomer gelöst wird und daß die Substanz - gelöstes Polymer in dem Monomer - von den Perlzentren, d.h. den nicht gelösten Polymerresten, aus neu polymerisiert.

In einer Untersuchung von KUSY und TURNER wird durch quantitative Mikroskopie der mittlere Durchmesser der Kugelfractionen des Pulvers und des erhärteten Produkts bestimmt. Dabei wird festgestellt, daß sich die mittlere Teilchengröße im erhärteten Polymerisat nahezu verdoppelt hat, was ebenfalls darauf schließen läßt, daß sich die kleineren Partikel bevorzugt gelöst haben (28).

Vergleicht man die lichtmikroskopischen Abbildungen von Paladurbruchflächen (Abb. 12-14), fällt bei allen gemeinsam die stärkere Strukturierung der Zwischensubstanz im Vergleich zu den Perlen auf.

Dieser Eindruck bestätigt und verstärkt sich im Elektronenmikroskop, in dem sich zwischen den Perlen ein wabenartig aneinandergesetztes Sekundärpolymerisat mit radiär gerichtetem Gefüge zeigt (Abb. 19). Dieses Gefüge ist das Produkt einer vermutlich ungestört verlaufenden Polymerisation, deren Begrenzung einmal räumlich zu verstehen ist, indem die wachsenden Radialstrahlen auf die benachbarten Radien auftreffen und so eine Begrenzungslinie bilden. Zum anderen ist die Wachstumsrate durch die Menge des angebotenen Polymer-Monomergemisches begrenzt.

Abweichend des von HELMCKE (22) beschriebenen lückenlosen wabenartigen Gefüges im Inneren zahnärztlicher kalthärtender Polymerisate kann festgestellt werden, daß sich die vollständige Lösung der Polymerkugeln im Monomer nur an den kleineren Perlen vollzieht, die größeren dagegen als scharf begrenzte Scheiben im Polymerisat vorliegen und aufgrund einer gänzlich anderen Morphologie im elektronenmikroskopischen Bild klar zu erkennen sind. Da die Lösungsrate der Perlen weitgehend von der Menge des angebotenen Monomers abhängig ist, zeigt sich an den Bruchflächen der Präparate die mit erheblichem Überschuß an Monomer ($P : F = 3 : 5$) hergestellt wurden, nur noch das radiär gewachsene Polymerisationsgefüge, während bei einer etwas geringeren Monomermenge ($P : F = 1 : 1$) noch andeutungsweise Polymerkugeln zu erkennen sind.

2. Löslichkeitsverhalten und Molekulargewichtsbestimmung

Da die vollständige Lösung des polymeren Stoffes Voraussetzung für die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts durch Messung der Viskosität ist, muß statt des kommerziell hergestellten Paladur-Monomers reines Methylmethacrylat mit einem Akze-

lerator verwendet werden.

Die Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts bedarf eines Eichstandards, weil sie von dem verwendeten Kapillar-Viskosimeter, von Stoppuhr, Betrachter, Lichtquelle usw. beeinflusst wird. Ohne Eichung wird der Wert der Aussage über die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu bereits vorhandenen Untersuchungen zwar vermindert, die Methode gestattet aber einen Vergleich der relativen Molekulargewichte z. B. zwischen Pulver und dem fertigen Polymerisat. Das ist insofern von Interesse, als im Schrifttum unterschiedliche Ergebnisse über den Polymerisationsgrad des Sekundärpolymerisats zu finden sind.

Die gegensätzlichen Aussagen, die das Molekulargewicht der Zwischensubstanz betreffen, sind wohl in unterschiedlich zusammengesetzten Materialien begründet, d. h. Entwicklungen des Kunststoffes durch Änderungen in der Zusammensetzung des Monomers oder auch in der Menge des hinzugefügten Vernetzers. Es sind auch im Bruchverlauf gegensätzliche Beschreibungen zu finden. So sieht HAEFELI (20) an dem von ihm untersuchten PMMA intergranulären Bruchverlauf, während der Bruch bei den vorliegenden Präparaten intragranulär verläuft.

Wie andere Autoren (57, 52) folgert HAEFELI (20) auch, daß das Sekundärpolymerisat gegenüber Lösungsmitteln eine geringere Resistenz als die Perlen selbst zeigt, also einen niedrigeren Polymerisationsgrad haben müsse. Die gleiche Tendenz ist aus den Ergebnissen von CAUSTON (11) zu erkennen.

FISCHER (16), BRAUER (6) und REHBERG (43) dagegen sind der Ansicht, daß das Molekulargewicht des Sekundärpolymerisats über dem des Primärpolymerisats liegen müsse.

Obwohl die hier verwendete Methode der Molekulargewichtsbestimmung keine absoluten Werte, sondern nur relative Angaben eines mittleren Molekulargewichts ergibt, zeigt diese Untersuchung doch deutlich, daß das erhärtete Material, wenn es auch unvernetzt vorliegt, hinsichtlich des Polymerisationsgrades dem Paladur-Pulver überlegen ist, und zwar liegt das Molekulargewicht des erhärteten Produkts signifikant über dem des Pulvers.

Da die Pulverpartikel nur einen Teil der erhärteten Masse ausmachen, muß das höhere Molekulargewicht auf das Sekundärpolymerisat zurückgeführt werden. Diese Aussage wird, wenn auch genaue Angaben über die statistische Verteilung der verschiedenen Molekulargewichtsfractionen nicht gegeben werden können, durch die Messung der Proben mit erhöhtem Monomeranteil gestützt. Bei diesen Proben ist ein noch höheres Molekulargewicht zu erwarten, da ja erheblich mehr Sekundärpolymerisat gebildet wird. Es kann vermutlich nahezu ungestört polymerisieren, weil die Pulverfraktion weitgehend im Monomer gelöst ist.

Dieser Vorgang ist der Blockpolymerisation vergleichbar, deren Produkte ebenfalls wesentlich höhere Molekulargewichte, die nach UHLIG (58) zwischen 500 000 und 800 000 liegen, aufweisen. Dagegen liegt das Molekulargewicht der Perlen, die durch Suspensionspolymerisation entstehen, bei 80 - 140 000 (58, 1).

Tatsächlich findet sich dann auch bei den Polymerisaten im Mischungsverhältnis $P : F = 5 : 5$ und $3 : 5$ ein gegenüber dem PMMA mit dem Pulver/Flüssigkeitsverhältnis $P : F = 5 : 3$ signifikant erhöhtes Molekulargewicht.

Vergleicht man dagegen die Molekulargewichte der Polymerisate, die mit hohem Monomeranteil hergestellt wurden, läßt sich kein signifikanter Unterschied feststellen.

Daraus kann geschlossen werden, daß ein Überschuß an Monomer nur eine begrenzte Erhöhung des Molekulargewichts zur Folge hat, da gleichzeitig mit dem steigenden Monomeranteil die Pulvermenge sinkt und damit sowohl die katalytische Wirkung der Perlen als auch die Menge des zugegebenen Katalysators (Benzoylperoxid) verringert wird.

Der Vorteil, den höhere mittlere Molekulargewichte bieten, nämlich erhöhte Resistenz gegenüber chemischem Angriff und Lösungsvorgängen, ist jedoch in der Praxis nicht verwertbar, da die hergestellten Proben mit erhöhtem Monomeranteil höhere Volumenschrumpfung und dadurch eine sehr hohe Porosität aufweisen; d. h. es entstehen wieder Fehlstellen im Makrogefüge, die man durch Verwendung eines vorpolymerisierten Anteils zu vermindern suchte. Weiterhin brauchen die Proben zur Erhärtung etwa 24 Stunden und zeigen nur geringe Festigkeit, so daß die praktische Anwendung damit indiskutabel wird.

Neuere Zusammensetzungen mit Zusätzen anorganischer Natur nehmen Bezug auf diese negativen Aspekte.

Dabei kann das Konzept, das zur Anwendung von vorpolymerisiertem Pulver und der dazugehörigen monomeren Flüssigkeit führte, weiter verfolgt werden.

Die verminderte Volumenschrumpfung wird mit dem Preis geringerer Makromolekularität erkaufte. Bei der Verwendung von inerten Füllstoffen, nämlich anorganischem Material, könnte der Vorteil dieser Methode voll genutzt und durch die Verwendung von höheren Anteilen von Monomer noch dazu eine höhere Makromolekularität der polymeren Füllungskomponente erreicht werden.

2.3.2. Composites

Die Vorteile der neueren Composites, besonders die Verminderung der Volumenschrumpfung von 7 % bei herkömmlichen Acrylaten, auf 1 - 2 % bei Composites und die Senkung des thermischen Expansionskoeffizienten von 88 auf $22 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (51), die auf den anorganischen Zusatz zurückgeführt werden können, sind von erheblichem Wert. Diese positiven Eigenschaften sind jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, die sich aus der Morphologie des Füllstoffs und der Einbindung in die organische Phase des Füllungsmaterials ableiten lassen.

Die Untersuchung an Bruchflächen scheint insofern geeignet, als dabei besonders gut der Wert des Silans als Haftvermittler zwischen anorganischem Füllstoff und organischer Matrix geprüft werden kann. Zudem ist eine gewisse Parallelität zwischen Bruchflächen und mit Fischschuppen-Scheiben der Körnung fein finierten Oberflächen zu finden (27).

Die an allen vier Composites gleichmäßig in den erhärteten Füllungsmaterial verteilten Hohlräume stellen eine erhebliche Schädigung des Werkstoffgefüges dar. Wird eine derartige Composite-Füllung bearbeitet, muß damit gerechnet werden, daß diese Hohlräume eröffnet werden und damit ideale Retentionsstellen für Ablagerungen darstellen. Im Munde unterliegt das Füllungsmaterial aber nicht nur mechanischen Angriffen durch Bearbeitung mit Instrumenten und Zahnbürste, sondern auch chemisch-physikalischen Einflüssen. Der Angriff von quellenden oder lösenden Substanzen dürfte dabei weniger den anorganischen Anteil betreffen als vielmehr die organische Matrix und die Bindungsstellen zu Zahn und Füllstoff. Dabei bleibt noch zu überprüfen,

ob dieser zerstörende Einfluß überwiegend durch Hydrolyse, enzymatischen Abbau oder durch Chelationsbildung erfolgt.

1. Mikroskopie

1.1. Palakav

Die in Abb. 27 bei Palakav sichtbaren Mikrospalten an der Füllungs-oberfläche, die durch mangelnde Bedeckung der Glaskugeln mit Polymer entstanden sind, könnten Angriffspunkte für Lösungsprozesse sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein. Die herausragenden Glasperlen stellen noch dazu einen erheblichen mechanischen Widerstand dar. Die Abbildungen der Palakav-Bruchfläche zeigen, daß der Bruch stets an der Grenzfläche Polymer zu Glaskörper stattfindet. Auch die einzelne Kugel (Abb. 26) scheint nur noch locker in der Matrix zu haften. Diese Abbildungen lassen eine äußerst schwache Verbindung zwischen den beiden Materialbestandteilen vermuten. Zudem zeigt das Gefüge der Matrix in den Bereichen, an denen Glaskugeln durch das Brechen der Probe herausgeschlagen wurden, ein eigenartiges wabiges Gefüge der Kunststoffmatrix, das darauf schließen läßt, daß die Verbindung von Kunststoff zum Silan auf der Glasperle nur stellenweise stattgefunden hat.

Die Feststellung einer nur mangelhaften Verbindung der anorganischen zur organischen Phase steht im Gegensatz zu den von RIEDEL et al. (46) gefundenen Ergebnissen, stimmt jedoch mit den Untersuchungen von BEECH und BROWN (2) überein.

Vergleicht man die Bruchflächen von Paladur, Palakav und Addent XV bei gleicher Vergrößerung (s. Abb. 16, 23, 39), fällt die verhältnismäßig glatte Bruchfläche des ungefüllten Methylmethacrylats auf; im Gegensatz dazu steht die unebene Bruchfläche

der Composites, von denen Palakav die größten Unebenheiten durch hervorragende oder herausgerissene Füllstoff-Partikel aufweist.

Aufgrund der zahlreichen sichtbaren Mikropalte zwischen Glaskugel und Matrix wäre es möglich, daß Palakav eine größere Wasseraufnahme zeigt als andere Composites. Unabhängig von der Morphologie kann der Grund für eine geringere Wasseraufnahme der BOWEN-Composites auch in der anderen Zusammensetzung der organischen Matrix liegen.

1.2. TD 71

Bei der morphologischen Beurteilung der Bruchflächen von TD 71 kann in Übereinstimmung mit BEECH und BROWN (2) festgestellt werden, daß der Bruch hauptsächlich in der Kunststoffmatrix liegt.

Eine Erklärung dafür kann darin gesehen werden, daß der anorganische Anteil nach der Silanisierung ganz mit Polymer bedeckt wird, so daß bei der Erhärtung des Füllungsmaterials an dieses bereits vorhandene Kunststoffmaterial anpolymerisiert werden kann, was von der morphologischen Beurteilung aus gesehen, zu guten Ergebnissen führt.

1.3. Blendant

Die Bruchfläche von Blendant zeigt ähnlich wie die von TD 71, daß der Bruch hauptsächlich im polymeren Anteil des Füllungsmaterials stattfindet. Es sind nur wenige anorganische Partikel erkennbar, was auf eine feste Bindung des Füllstoffs an das Polymer hinweist.

1.4. Addent XV

Die Bruchfläche von Addent XV unterscheidet sich wesentlich von denen von Blendant und TD 71. Dieser Eindruck liegt nicht nur an den zahlreichen in der Bruchfläche erscheinenden Füllstoffpartikeln, sondern auch an dem andersartigen Gefüge der Kunststoffmatrix.

Das lamellenartige Gefüge in der rechten Bildhälfte von Abbildung 41, das den Unterschied zu den Bruchlinien eines anorganischen Füllstoff-Partikels links daneben deutlich erkennen läßt, weist darauf hin, daß hier organisches Material vorliegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Abb. 41 (V 4000 : 1) erheblich stärker vergrößert ist, als die vergleichbare Abbildung eines lamellaren Bruches von PMMA (Abb. 15, V 400 : 1). Das bedeutet, daß das Bruchgefüge des organischen Anteils von Addent XV wesentlich feiner ist als das von einem PMMA, was auf den BOWEN-Kunststoff zurückzuführen ist.

2. Gefüge und Festigkeit

Beim Vergleich der morphologischen Untersuchungen mit Festigkeitsprüfungen (21) kann festgestellt werden, daß die Biegebruchfestigkeit von Palakav am geringsten ist, gefolgt von TD 71. Bei beiden Werkstoffen besteht die organische Matrix aus Methylmethacrylat, das geringere Festigkeitswerte als die BOWEN-Kunststoffe aufweist.

Zusätzlich ist bei Palakav, im Gegensatz zu TD 71, die mangelhafte Einbindung des Füllstoffs zu berücksichtigen, so daß darin die Ursache für die noch geringere Festigkeit gegenüber TD 71 zu sehen ist.

Auch bei Kunststoffen der BOWEN-Formel können die Ergebnisse

der morphologischen Untersuchungen die Festigkeitsprüfungen (21) bestätigen. So liegt Addent XV, das in der Bruchfläche - ähnlich wie Palakav - eine Vielzahl von Füllstoff-Partikeln zeigt, also durch den Füllstoff offenbar eine Schwächung des Gefüges erfährt, in der Gruppe der BOWEN-Kunststoffe an unterster Stelle. Dagegen weist Blendant, das nur vereinzelt freiliegende Füllstoff-Partikel in der Bruchfläche enthält, auch höhere Bruchfestigkeitswerte auf.

Als Ursache der in der Bruchfläche von Addent sichtbaren Füllstoff-Partikel wäre einerseits ein Bruchverlauf unmittelbar entlang der Polymer-Füllstoff-Grenze denkbar, andererseits wäre es auch möglich, daß der Bruch durch die Füllstoff-Partikel hindurch geht, was morphologisch jedoch nicht entschieden werden kann, da die Bruchlinien der Füllstoff-Partikel schon vor der Verarbeitung im isolierten Füllstoff zu finden sind (Abb. 42).

Eine dritte Art von Bruchverhalten, wie es bei TD 71 und bei Blendant zu beobachten ist, nämlich der Bruch nur innerhalb der Kunststoff-Matrix, kann bei Addent XV entsprechend wie bei Palakav nicht festgestellt werden.

Bricht der Füllungswerkstoff an der Polymer-Füllstoff-Grenze, muß die Verbindung der anorganischen zur organischen Phase schwächer sein als die Festigkeit des BOWEN-Kunststoffs.

2.4. Klinische Hinweise

Mikroskopische Untersuchungen an Bruchflächen bezüglich der Bindungsmechanismen zwischen Primär- und Sekundärpolymerisat einerseits und anorganischem Füllstoff und organischer Matrix andererseits gewinnen durch die Vergleichbarkeit der morphologischen mit Festigkeitsuntersuchungen auch klinischen Wert.

So kann aus morphologischer Sicht das kalthärtende Polymethylmethacrylat Paladur heißpolymerisierten PMMA Werkstoffen gleichgestellt werden, insbesondere, weil aus den beschriebenen Lösungs- und Polymerisationsvorgängen ein zwar heterogenes aber doch lückenloses Mikrogefüge resultiert. Dem Sekundärpolymerisat kommt hierbei aufgrund des höheren Molekulargewichts die günstigere Beurteilung zu.

Aus der günstigen Beurteilung des untersuchten Werkstoffs hinsichtlich der Porositäten in der elektronenmikroskopischen Dimension - und dieses Kriterium ist gerade wegen der dadurch möglichen Bakterienbesiedelung von Bedeutung - folgern weitere positive klinische Aspekte.

An herkömmlichen Acrylaten (Paladur) sollten Polituren unter Vermeidung höherer Temperaturen ausgeführt werden, da hierdurch Schleifspuren mit niedermolekularen Bestandteilen verschmiert werden und diese Bereiche gegen Lösungsmittel geringe Resistenz zeigen.

Füllungsmaterialien, die mangelhafte Einbindung des Füllstoffs in die Kunststoff-Matrix zeigen, wie Palakav und Addent XV, sind für den Praxisgebrauch nicht zu empfehlen, wobei Addent XV

aufgrund höherer Festigkeitswerte und der praktischen Anwendungstechnik in Form eines Kapselspenders gegenüber Palakav einen gewissen Vorteil zeigt.

Composites sollten nach dem Legen der Füllung nicht weiter bearbeitet werden, um erhöhte Oberflächenrauigkeit durch Eröffnen von Luftblasen oder Freilegen von Füllstoff-Partikeln zu vermeiden.

Auf die Matrizenabdeckung sollte bei der praktischen Anwendung keinesfalls verzichtet werden, da die Oberfläche sonst rauh und krümelig wird, wie an Palakav (Abb. 27) und Blendant (Abb. 36) zu sehen ist.

3. ZUSAMMENFASSUNG

=====

Durch licht-und elektronenmikroskopische Untersuchungen an je 3 Proben eines kalthärtenden Polymethylmethacrylats und von vier Composites werden Details im Mikrogefüge an Bruch- und Oberflächen bei 50- bis 10.000facher Vergrößerung sichtbar gemacht. Von einem kalthärtenden unvernetzten Polymerisat, hergestellt in verschiedenen Mischungsverhältnissen von Pulver zu Flüssigkeit, werden die Molekulargewichte des erhärteten Produkts und des zur Herstellung verwendeten Paladur-Pulvers mit Hilfe von Viskositätsmessungen an je 3 Proben bestimmt.

Aus der mikromorphologischen Beurteilung von Paladur-Bruchflächen kann zwischen Polymerperlen und dem sekundär aus Monomer und gelösten Polymerperlen entstandenen Polymerisat eine feste Verbindung gefolgert werden.

Entgegen der Meinung anderer Autoren(22), findet die Lösung der Perlen nur an der kleinsten Kugelfraktion statt; das Sekundärpolymerisat bildet sich zwischen den größeren Perlen, die nur oberflächlich angelöst werden.

Zu den im Schrifttum widersprüchlichen Aussagen über den Polymerisationsgrad des Sekundärpolymerisats kann durch Viskositätsmessungen festgestellt werden, daß das mittlere Molekulargewicht des erhärteten Polymerisats erheblich höhere Werte aufweist als das des Pulvers.

Ein Überschuß an Monomer führt zwar zu noch größerer Makromolekularität. Diese Änderung des Mischungsverhältnisses bedeutet jedoch keinen praktischen Vorteil, da das hohe Molekulargewicht mit hoher Porosität einhergeht und wesentlich geringere Festigkeitswerte führt.

4. SCHRIFTTUM
=====

1. BAUER, W.: Herstellung und Eigenschaften des Poly-methacrylsäuremethylesters und seine Anwendung als organisches Glas in der Zahnheilkunde
Kunststoffe 38, 1-24 (1948)
2. BEECH, D. R. und D. BROWN: The Role of the Filler-Matrix interface in Composite Restorative Materials based on Poly (Methyl-Methacrylate)
Brit. Dent. J. 133, 297-300 (1972)
3. BOWEN, R. L.: Effect of particle shape and size distribution in a reinforced polymer
J. Amer. Dent. Ass. 69, 481-495 (1964)
4. BOWEN, R. L.: Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues
J. Dent. Res. 44, 690, 895, 1369 (1965)
5. BOWEN, R. L.: Crystalline Dimethacrylate Monomers
J. Dent. Res. 49, 810-815 (1970)
6. BRAUER, G.: Chemische Analyse von Methacrylat-Kunststoffen
Dtsch. zahnärztl. Z. 30, 672-679 (1975)
7. BRAUN, D., H. CHERDRON und W. KERN: Praktikum der makromolekularen organischen Chemie
Hüthig, Heidelberg 1971
8. CASTAGNOLA, L. und H. v. ARX: Selbstpolymerisierende Kunststoffe
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 64, 1103-1133 und 1245-1276 (1954)
9. CASTAGNOLA, L. und R. GARBEROGLIO: Heutiger Stand und Zukunftsaussichten der plastischen Füllungsmaterialien (II)
Quintessenz zahnärztl. Lit 23, Ref. 4587, 27-34 (1972)

10. CHANDLER, H. H., R. L. BOWEN, G. C. PAFFENBARGER und
A. L. MULLINEAUX: Clinical Evaluation
of a Radiopaque Composite Material After
Three and a Half Years
J. Dent. Res. 52, 1128-1137 (1973)
11. CAUSTON, B. E.: Fracture Mechanics of Dental Poly
(methyl methacrylate)
J. Dent. Res. 54, 339-343 (1975)
12. DIECK, W.: Miller's Lehrbuch der konservierenden
Zahnheilkunde
4. Aufl. Thieme, Leipzig 1908
13. DUBS, B.: Über die mikroskopische Struktur von
Paladon und Palapont
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 53, 752-766
(1943)
14. DURNER, H.: Sind die Composite-Füllungen praxisreif?
Zahnärztl. Welt 81, 764-768 (1972)
15. EICHNER, K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Ver-
arbeitung
3. Aufl., Hüthig, Heidelberg 1974
16. FISCHER, C.-H.: Die Kunststoff-Füllung aus schnellhär-
tenden Polymerisaten
Barth, Leipzig 1952
17. FISCHER, C.-H. und R. ISENBARTH: Struktur und Festigkeit
der schnellpolymerisierenden Kunststoffe
Dtsch. Zahn-,Mund- u. Kieferheilk. 17, 112-128
(1952)
18. GERHARD, P.: Untersuchungen über Struktur, Dichte,
Wasseraufnahme und Löslichkeit zahnärzt-
licher Kunststoffe
Med. Diss. FU-Berlin 1973
19. GODT, H.: Über Anwendung und Eigenschaften des
Kunststofffüllungsmaterials Addent XV
Zahnärztl. Prax. 22, 13-14 (1971)

20. HAEFELI, M.: Aufbau und Eigenschaften von Dental-kunststoffen
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 57, 779-794
(1947)
21. HEINZE, W.: Biegebruchfestigkeiten von zahnärztli-
chen Füllungskunststoffen
Med. Diss. FU-Berlin 1974
22. HELMCKE, J.-G.: Licht- und elektronenmikroskopische
Untersuchungen über die Struktur von
schnellhärtenden Kunststoffen für
zahnärztliche Zwecke
Dtsch. zahnärztl. Z. 10, 1269-1277 (1955)
23. HENKEL, G.: Über die "Korrosion" der Kunststoffe
Dtsch. Stomat. 10, 828-848 (1960)
24. HOFMANN, M.: Untersuchungen über die direkte Pro-
thesenunterfütterung mit kaltpolymeri-
sierendem Kunststoff ("Paladur")
Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 1210-1222 (1960)
25. HOTZ, P.: Die Abrasion von Composites
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 85, 253-262
(1975)
26. JANKE, G.: Über Abbauvorgänge an zahnärztlichen
Kunststoffen
Dtsch. zahnärztl. Z. 22, 684-695 (1967)
27. JOHNSON, L. N., R. E. JORDAN und J. A. LYNN:
Effects of various finishing devices
on resin surfaces
J. Amer. Dent. Ass. 83, 321-331 (1971)
28. KUSY, R. P. und D. T. TURNER: Charakterization of the Micro-
structure of a Cold-Cured Acrylic Resin
J. Dent. Res. 53, 948 (1974)
29. KUSY, R. P. und D. T. TURNER: Intergranular Cracking of a
Weak Two-Phase Polymethyl Methacrylate
J. Biomed. Mater. Res. 8, 185-188 (1974)

30. KUSY, R. P. und D. T. TURNER: Microstructure of 2-Phase Polymethyl-Methacrylates
Polymer Preprints 15, 37-42 (1974)
31. LAEIS, W.: Einführung in die Werkstoffkunde der Kunststoffe
Hanser, München 1972
32. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Stoffwerte und mechanisches Verhalten von Nichtmetallen
Bd. 4, Technik 1. Teil; Springer, Berlin
Göttingen Heidelberg 1955, 6. Aufl.
33. LEE, H. L. und M. SWARTZ: SEM Study of Composite Restorative Materials
J. Dent. Res. 49, 149-158 (1970)
34. LENZ, H. und J. VIOHL: Werkstoffkundliche Untersuchungen mit einem neuen Kunststoff-Füllungs-
material
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 218-224 (1968)
35. LENZ, P., I. E. RICHTER und H. HUBER: Oberflächenuntersuchungen von zahnärztlichen Kunststoffen mittels des Raster-Sekundärelektronenmikroskops Stereoscan
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 717-728 (1968)
36. MASUHARA, E.: Über die Chemie eines neuen haftfähigen Kunststoff-Füllungsmaterials
Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 620-628 (1969)
37. MASUHARA, E.: Über die Entwicklung eines am Zahn haftfähigen Kunststoffes und seine spezielle klinische Anwendung
Deutscher Zahnärztekalendar, Hanser, München 1973, S. 58-70
38. McLEAN, J. W. und J. G. SHORT: Composite anterior filling materials
Brit. Dent. J. 127, 9-18 (1969)
39. MEINERS, H., J. VAHL und A. WEISSHAAR: Elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchungen von Putzeffekten an Kunststofffüllungen
Dtsch. zahnärztl. Z. 29, 450-454 (1974)

40. MONTIGEL, D.: Lichtmikroskopische Strukturanalysen chemoplastisch verarbeiteter Dental-kunststoffe
Med. Diss. Mainz 1955
41. NEWSELY, H.: Über die chemische Struktur der Kunststof-
fe in der konservierenden Zahnheilkunde
Dtsch. zahnärztl. Z. 29, 436-441 (1974)
42. PHILLIPS, R. W.: Skinner's Science of Dental Materials
7. Aufl., Saunders, London-Toronto 1973
43. REHBERG, H. J.: Polymerisation und Molekulargewicht
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1467-1469 (1957)
44. RIEDEL, H. und J. VAHL: Experimentelle Untersuchungen über
neuzeitliche Füllungsmaterialien mit
Hilfe des Raster-Elektronenauflicht-
mikroskops
Dtsch. zahnärztl. Z. 22, 476-486 (1967)
45. RIEDEL, H., J. VAHL und D. HAHNE: Untersuchungen über die
Mikromorphologie von 3-M-Addent 35 mit
Hilfe des Oberflächen-Raster-Elektro-
nenmikroskops
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 199-204 (1968)
46. RIEDEL, H., J. VAHL und G. WINKELMANN: Untersuchungen über
die Mikromorphologie getragener Palakav-
Füllungen mit Hilfe des Raster-Elektro-
nenmikroskops
Dtsch. zahnärztl. Z. 26, 267-273 (1971)
47. RÖMPP, H., E. ÜHLEIN und O.-A. NEUMÜLLER: Römpp's Chemie
Lexikon
7. Aufl., Franckh, Stuttgart 1972
48. SACHS, L.: Statistische Auswertungsmethoden,
3. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg
New York 1972
49. SANTORIK, S.: Neue Untersuchungen über sogenannte
selbstpolymerisierende Kunstharze
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 60, 1198-
1229 (1950)

50. SCHMITZ, K.: Über den Einfluß anorganischer Füllstoffe auf die Abrasionsfestigkeit dentaler Kunststoffe
Quintessenz zahnärztl. Lit. 24, H. 9,
Ref. 4890, S. 145-151 (1973)
51. SCHROEDER, A.: Stand der Erfahrungen auf dem Gebiet der neuen Kunststoff-Kompositionsmaterialien auf Basis der BOWEN-Formel
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 81, 999-1010 (1971)
52. SCHROEDER, A. und S. SANTORIK: Neue Untersuchungen über sogenannte selbstpolymerisierende Kunststoffe
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 60, 937-962 (1950)
53. SCHWICKERATH, H.: Die Haftung der Kunststofffüllmaterialien an Dentin
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 205-208 (1968)
54. SCHWICKERATH, H.: Beanspruchung und Festigkeit der Prothesenbasiswerkstoffe
Zahntechnik Berlin 8, 119-137 (1967)
55. SMITH, D. C.: Fracture markings in Polymethyl Methacrylate
Nature 182, 132-133 (1958)
56. SMITH, D. C.: The acrylic Denture Base
Brit. Dent. J. 111, 9-17 (1961)
57. SPRENG, M.: Mitteilungen über Auflösungsversuche an den Kunststoffen "Paladon" und "Selitrol"
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 53, 1213-1223 (1943)
58. UHLIG, H.: Bedeutung und Anwendungsbreite der Methacrylate in der Zahnheilkunde unter besonderer Berücksichtigung ihrer Dauerbiegefestigkeit im Lichte werkstoff-

kundlicher und klinisch-prothetischer
Betrachtung

Habilitationsschrift Kiel 1951

59. VIOHL, J.:

Werkstoffkundliche Untersuchungen der
Wasseraufnahme und Biegefestigkeit von
Kunststoff-Füllungsmaterialien
Dtsch. zahnärztl. Z. 29, 442-449 (1974)

60. WILD, W.:

Über Zusammensetzung, Verarbeitung und
Struktur der zur Herstellung von Prothe-
sen am meisten gebrauchten Acrylate
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 57, 905-919
(1947)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Newesely für die Überlassung des Themas und die wertvolle Unterstützung der Arbeit sowie für die Durchführung der raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen^{x)}.

Weiterhin möchte ich Herrn Professor Dr. J. Viohl für seine Hilfe und die vielen Anregungen danken.

x) Rasterelektronenmikroskop Cambridge 600 - Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft an den Fachbereich 16 der TU Berlin (Ba 238/13).

Lebenslauf

Am 16. Oktober 1943 wurde ich, Sabine Venz geb. Grube, in Dresden geboren.

Ab 1949 besuchte ich die Grundschule in Berlin-Charlottenburg und wechselte 1955 auf den neusprachlichen Zweig der Sophie-Charlotte-Schule über, wo ich 1964 das Abitur bestand.

Im April 1964 begann ich das Studium der Zahnmedizin an der FU Berlin. 1966 erfolgte die zahnärztliche Vorprüfung und am 26. Juli 1969 beendete ich das Staatsexamen. Am 21. Aug. 1969 wurde mir die Bestallung als Zahnärztin erteilt.

Vom 1. Nov. 1970 bis zum 31. Dez. 1973 war ich als Assistentin in zahnärztlichen Praxen tätig. Seit 1. Mai 1974 bin ich als Wiss. Assistentin am Institut für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde in der Abteilung für Werkstoffkunde beschäftigt.

